

Japanese Patent Laid-Open No. 10-233288

Laid-Open Date: September 2, 1998

Application No. 364539/1997

Application Date: December 18, 1997

Convention Priority No. 354937/1996

Convention Priority Date: December 20, 1996

Convention Priority Country: Japan (JP)

Applicant: TDK Corporation

Inventors: Michio Arai et al.

[Title of the Invention] ORGANIC EL DEVICE

[Abstract]

[Object] In an organic EL device using a hole injection electrode, particularly a tin- and/or zinc-doped indium oxide transparent electrode, and a layer containing a hole injection transportation compound, particularly a layer containing a tetraarylene diamine derivative, this invention provides an organic EL device capable of improving adhesion between these layers, heat resistance and service life, and preventing a charging phenomenon of charge (electron) after driving and abnormal light emission.

[Construction] An organic EL device includes a layer containing at least 50wt% of a quinolinolate metal complex and having a thickness of not greater than 15 nm between a hole injection

electrode and a layer containing a hole injection transportation compound.

[Claims]

[Claim 1] An organic EL device including a layer containing at least 50wt% of a quinolinolate metal complex and having a thickness of not greater than 15 nm between a hole injection electrode and a layer containing a hole injection transportation compound.

[Claim 2] An organic EL device according to claim 1, wherein a thickness of said layer containing at least 50wt% of said quinolinolate metal complex is not greater than 5 nm.

[Claim 3] An organic EL device according to claim 1 or 2, wherein said hole injection electrode is a transparent electrode.

[Claim 4] An organic EL device according to claim 3, wherein said transparent electrode is a tin- and/or zinc-doped indium oxide electrode.

[Claim 5] An organic EL device according to any of claims 1 through 4, wherein said hole injection transportation compound is a tetraarylene diamine derivative.

[Claim 6] An organic EL device according to any of claims 1 through 5, wherein said layer containing said hole injection transportation compound is a layer having hole injection and/or hole transportation property, and a light emitting layer is

disposed on said layer on the opposite side to said layer containing at least 50wt% of said quinolinolate metal complex.

[Claim 7] An organic EL device according to claim 6, wherein said light emitting layer contains a quinolinolate metal complex.

[Claim 8] An organic EL device according to any of claims 1 through 5, wherein said layer containing said hole injection transportation compound is a mixed layer further containing an electron injection transportation compound, and an electron injection and/or electron transportation layer containing an electron injection transportation compound is disposed on said mixed layer on the opposite side to said layer containing at least 50wt% of said quinolinolate metal complex.

[Claim 9] An organic EL device according to claim 8, wherein said electron injection transportation compound is a quinolinolate metal complex.

[Claim 10] An organic EL device according to any of claims 1 through 9, wherein said quinolinolate metal complex is tris(8-quinolinolate)aluminum.

[Claim 11] An organic EL device according to any of claims 1 through 10, wherein a layer having a hole injection and/or hole transportation property is interposed at least between said light emitting layer and said hole injection electrode, and a layer having electron neutrality and/or electron transportation property is interposed at least between said

light emitting layer and said hole injection electrode.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of Industrial Application]

This invention relates to an organic EL (electroluminescence) device. More particularly, the invention relates to a device that emits light when an electric field is applied to a thin film formed of an organic compound.

[0002]

[Prior Art]

The organic EL device has a construction in which an electron injection electrode and a hole injection electrode sandwich a thin film containing a fluorescent organic compound between them. Electrons and holes are injected to the thin film for recombination to generate exciton. This device utilizes emission of light (fluorescence and phosphorescence) when the exciton is inactivated.

[0003]

It is a feature of the organic EL device that it can generate planar light emission with extremely high luminescence of hundreds to tens of thousands of cd/m^2 at a voltage of around 10 V, and can emit light of blue to red when suitable kinds of fluorescent materials are selected.

[0004]

A known organic EL device uses a tin-doped indium oxide (ITO) transparent electrode for the hole injection electrode and a tetraarylene diamine derivative for a hole injection transportation compound used for a hole injection transportation layer (Japanese Patent Laid-Open Publication No. 295695/1988).

[0005]

However, this construction involves the problem that when a layer of the tetraarylene diamine derivative such as N,N,N',N'-tetraquis(-m-biphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine, for example, is directly formed on the ITO transparent electrode, light emission life is not sufficient due to crystallization of the tetraarylene diamine derivative and peel of the layers.

[0006]

To solve such a problem, an attempt has been made to interpose a layer containing 4,4',4''-tris(-N-(-3-methylphenyl)-N-phenylamino)triphenyl-amine (MTDATA) serving also as a hole injection transportation compound between the ITO transparent electrode and the layer containing the tetraarylene diamine derivative so as to acquire the hole injection effect and to improve adhesion between both layers (Japanese Patent Laid-Open Publication No. 308688/1992).

[0007]

However, since this 4,4',4''-tris(-N-

(-3-methylphenyl)-N-phenylamino)triphenylamine has a glass transition temperature of around 80° C, its heat resistance is not sufficient. The organic EL device is used in practice at a high intensity of the electric field and its exothermy is unavoidable. Low heat resistance of this 4,4'-bis(-N-(-3-methylphenyl)-N-phenylamino)triphenylamine is critical, and the low heat resistance invites the problem that light emission life is not sufficient.

[0008]

From the structural aspect, the organic EL device exhibits diode characteristics. Therefore, the electron and the hole remain in some cases in the organic layer even when the hole injection electrode is brought to a ground potential after the application of the driving voltage is stopped. When such a charge-up state develops in a matrix driving type display, for example, pixels that are not to be driven emit light during driving of the display and induce an abnormal light emission phenomenon.

[0009]

To prevent such abnormal light emission, another attempt has been made to apply a negative voltage to the hole injection electrode of the organic EL device after the application of the driving voltage is stopped in order to extract the electron and the hole that are charged up.

[0010]

However, it is troublesome to conduct such an operation whenever driving of the organic EL device is stopped. In addition, a circuit for applying the negative voltage is necessary with the result that the circuit construction of the driving circuit and its control become extremely complicated as a whole.

[0011]

[Problems to be Solved by the Invention]

In an organic EL device using a hole injection electrode, particularly a tin- and/or zinc-doped indium oxide transparent electrode, and a layer containing a hole injection transportation compound, particularly a tetraarylene diamine derivative, it is an object of the invention to provide an organic EL device capable of improving adhesion and heat resistance and prolonging service life.

[0012]

It is another object of the invention to provide an organic EL device capable of preventing charging of the charge (electrons) after driving as well as abnormal light emission.

[0013]

[Means for Solving the Problems]

The object described above can be accomplished by the following inventions.

(1) An organic EL device including a layer containing at least

50wt% of a quinolinolate metal complex and having a thickness of not greater than 15 nm between a hole injection electrode and a layer containing a hole injection transportation compound.

(2) An organic EL device according to (1), wherein a thickness of the layer containing at least 50wt% of the quinolinolate metal complex is not greater than 5 nm.

(3) An organic EL device according to (1) or (2), wherein the hole injection electrode is a transparent electrode.

(4) An organic EL device according to (3), wherein the transparent electrode is a tin- and/or zinc-doped indium oxide electrode.

(5) An organic EL device according to any of (1) to (4), wherein the hole injection transportation compound is a tetraarylene diamine derivative.

(6) An organic EL device according to any of (1) to (5), wherein the layer containing the hole injection transportation compound is a layer having hole injection and/or hole transportation property, and a light emitting layer is disposed on the layer on the opposite side to the layer containing at least 50wt% of the quinolinolate metal complex.

(7) An organic EL device according to (6), wherein the light emitting layer contains a quinolinolate metal complex.

(8) An organic EL device according to (1) to (5), wherein the layer containing the hole injection transportation compound is a mixed layer further containing an electron injection

transportation compound, and an electron injection and/or electron transportation layer containing an electron injection transportation compound is disposed on the mixed layer on the opposite side to the layer containing at least 50wt% of said quinolinolate metal complex.

(9) An organic EL device according to (8), wherein the electron injection transportation compound is a quinilinate metal complex.

(10) An organic EL device according to any of (1) to (9), wherein the quinolinolate metal complex is tris(8-quinolinolate)aluminum.

(11) An organic EL device according to any of (1) to (10), wherein a layer having a hole injection and/or hole transportation property is interposed at least between the light emitting layer and the hole injection electrode, and a layer having electron neutrality and/or electron transportation property is interposed at least between the light emitting layer and the electron injection electrode.

[0014]

[Embodiment]

An embodiment of the invention will be hereinafter explained in detail. When a layer containing a hole injection transportation compound, preferably such as a tetraarylene diamine derivative, is disposed on a hole injection electrode, preferably such as a tin- and/or zinc-doped indium oxide (ITO,

IZO) transparent electrode, the invention interposes a layer containing at least 50wt% of a quinolinolate metal complex and having a thickness of not greater than 15 nm between them. In consequence, adhesion can be improved between the layer containing the hole injection transportation compound and the hole injection electrode, and light emission life can be prolonged due to the improvement of heat resistance. The electron and the hole charged up in the organic layer can be discharged from the hole injection electrode and abnormal light emission can be prevented. The thickness of the layer containing the quinolinolate metal complex is limited to not greater than 15 nm (150 angstroms) because the quinolinolate metal complex is an electron injection transportation compound, impedes injection of the hole and deteriorates the light emission function of the organic EL device when the thickness exceeds 15 nm. The content of the quinolinolate metal complex must be at least 50wt% because heat resistance cannot be sufficiently improved when the content is less than 50wt%.

[0015]

As described above, the invention stipulates that the content of the quinolinolate metal complex be at least 50wt% and the thickness of the layer be not greater than 15 nm. When these requirements are satisfied, a current flows through the layer containing the quinolinolate metal complex due to the tunnel effect, and the quinolinolate metal complex having high

heat resistance can be used for improving adhesion.

[0016]

Abnormal light emission can be prevented when the layer containing at least 50wt% of the quinolinolate metal complex is disposed on the hole injection electrode. This is presumably because the electron and the hole charged up in the organic layer can be discharged from the hole injection electrode. In other words, the electron and the hole that are charged up can be quickly discharged without applying a negative voltage through a specific circuit when the layer containing the electron injection transportation compound is interposed between the layer containing the hole injection transportation compound and the hole injection electrode.

[0017]

The thickness of the layer containing the quinolinolate metal complex is not greater than 15 nm, preferably from 1 to 12 nm. The content of the quinolinolate metal complex is at least 50wt%, generally from 50 to 100wt%. When the layer contains only the quinolinolate metal complex, its thickness is not greater than 10 nm, preferably from 3 to 7 nm. When the layer contains other compound in combination, particularly when the content of the quinolinolate metal complex is from about 50 to about 90wt%, the thickness of the layer is preferably from 5 to 12 nm.

[0018]

When the layer containing the quinolinolate metal complex is used for particularly suppressing abnormal light emission, its film thickness is not greater than 5 nm, preferably from 2 to 4 nm. This layer may well have a thickness of about 5 nm or below to discharge the electron and the hole that are charged up. When the film thickness is limited to this level, the hole injection transportation function can be further improved. The content of the quinolinolate metal complex is in this case preferably from 70 to 100wt%, more preferably from 70 to 80wt%.

[0019]

The quinolinolate metal complex used in the invention is a quinolinolate metal complex containing 8-quinolinole or its derivative as a ligand, particularly preferably its aluminum complex. In this case, the derivative of 8-quinolinole contains a halogen atom or an alkyl group as a substitution group of 8-quinolinole or a benzene ring condensed. Examples of such quinolinolate metal complexes are disclosed in Japanese Patent Laid-Open Publication Nos. 264692/1988, 255190/1991, 70733/1993, 258859/1993, 215874/1994, and so forth.

[0020]

Concrete examples are as follows:

tris(8-quinolinolate)aluminum,

bis(8-quinolinolate)magnesium,

bis(benzo{f}-8-quinolinolate)zinc,

bis(2-methyl-8-quinolinolate)aluminum oxide,
 tris(8-quinolinolate)indium,
 tris(5-methyl-8-quinolinolate)aluminum,
 8-quinolinolate lithium,
 tris(5-chloro-8-quinolinolate)gallium,
 bis(5-chloro-8-quinolinolate)calcium,
 5,7-dichloro-8-quinolinolate aluminum,
 tris(5,7-dibromo-8-hydroxyquinolinolate)-
 aluminum,
 poly[zinc(II)-bis(8-hydroxy-5-quinolinyl) methane].
 [0021]

Besides 8-quinolinole or its derivative, the
 quinolinolate metal complex may be those aluminum complexes
 which have other legands, and concrete examples are as follows:

bis(2-methyl-8-quinolinolate)(phenolate)
 aluminum(III),
 bis(2-methyl-8-quinolinolate)ortho-cresolate)
 aluminum(III),
 bis(2-methyl-8-quinolinolate)(metha-cresolate)
 aluminum(III),
 bis(2-methyl-8-quinolinolate)(para-cresolate)
 aluminum(III),
 bis(2-methyl-8-quinolinolate)(ortho-phenyl-
 phenolate)aluminum(III),
 bis(2-methyl-8-quinolinolate)(metha-phenyl-

phenolate)aluminum(III),
 bis(2-methyl-8-quinolinolate)(para-phenyl-phenolate)aluminum(III),
 bis(2-methyl-8-quinolinolate)(2,3-dimethylphenolate)aluminum(III),
 bis(2-methyl-8-quinolinolate)(2,6-dimethylphenolate)aluminum(III),
 bis(2-methyl-8-quinolinolate)(3,4-dimethylphenolate)aluminum(III),
 bis(2-methyl-8-quinolinolate)(3,5-dimethylphenolate)aluminum(III),
 bis(2-methyl-8-quinolinolate)(3,5-di-tert-butylphenolate)aluminum(III),
 bis(2-methyl-8-quinolinolate)(2,6-diphenylphenolate)aluminum(III),
 bis(2-methyl-8-quinolinolate)(2,4,6-triphenylphenolate)aluminum(III),
 bis(2-methyl-8-quinolinolate)(2,3,6-trimethylphenolate)aluminum(III),
 bis(2-methyl-8-quinolinolate)(2,3,5,6-tetramethylphenolate)aluminum(III),
 bis(2-methyl-8-quinolinolate)(1-naphtholate)aluminum(III),
 bis(2-methyl-8-quinolinolate)(2-naphtholate)aluminum(III),

bis(2-4-dimethyl-8-quinolinolate)(ortho-phenylphenolate)aluminum(III),
 bis(2-4-dimethyl-8-quinolinolate)(para-phenylphenolate)aluminum(III),
 bis(2,4-dimethyl-8-quinolinolate)(metha-phenylphenolate)aluminum(III),
 bis(2,4-dimethyl-8-quinolinolate)(3,5-dimethylphenolate)aluminum(III),
 bis(2,4-dimethyl-8-quinolinolate)(3,5-di-tert-butylphenolate)aluminum(III),
 bis(2-methyl-4-ethyl-8-quinolinolate)(para-cresolate)aluminum(III),
 bis(2-methyl-4-methoxy-8-quinolinolate)(para-phenylphenolate)aluminum(III),
 bis(2-methyl-5-cyano-8-quinolinolate)(ortho-cresolate)aluminum(III), and
 bis(2-methyl-6-trifluoromethyl-8-quinolinolate)(2-naphtholate)aluminum(III).

[0022]

The following compounds may also be used:

bis(2-methyl-8-quinolinolate)aluminum(III)- μ -
 -oxo-bis-(2-methyl-8-quinolinolate)aluminum(III),
 bis(2,4-dimethyl-8-quinolinolate)
 aluminum(III)- μ -oxo-bis-(2,4-dimethyl-8-quinolinolate)

aluminum(III),
 bis(4-ethyl-2-methyl-8-quinolinolate)
 aluminum(III)- μ -oxo-bis-(4-ethyl-2-methyl-8-
 quinolinolate)aluminum(III),
 bis(2-methyl-4-methoxyquinolinolate)
 aluminum(III)- μ -oxo-bis-(2-methyl-4-methoxy-
 quinolinolate)aluminum(III),
 bis(5-cyano-2-methyl-8-quinolinolate)
 aluminum(III)- μ -oxo-bis-(5-cyano-2-methyl-8-
 quinolinolate)aluminum(III), and
 bis(2-methyl-5-trifluoromethyl-8-quinolinolate)
 aluminum(III)- μ -oxo-bis-(2-methyl-5-trifluoro-
 methyl-8-quinolinolate)aluminum(III).

[0023]

It is particularly preferred to use tris(8-quinolinolate)aluminum in the invention among the metal complexes described above.

[0024]

Only one kind of the quinolinolate metal complex may be used. Alternatively, two or more kinds may be used in combination.

[0025]

The layer containing the quinolinolate metal complex may contain only the quinolinolate metal complex, but other compounds may be used in combination, too. A preferred compound

to be used in combination is a hole injection transportation compound from the aspect of promotion of hole injection. There is no limit in particular to the hole injection transportation compound, and any of the later-appearing compounds may be used.

[0026]

To achieve planar light emission of the organic EL device, at least one of the hole injection electrodes used in the invention must be transparent or translucent. Since the material of the electron injection electrode is limited as will be described later, the material of the hole injection electrode and its thickness are decided so that the transmission factor of emitted light is preferably at least 80%, and the hole injection electrode is preferably a transparent electrode of such an electrode. Concrete preferred examples of the material of the hole injection electrode include tin-doped indium oxide (ITO), zinc-doped indium oxide (IZO), SnO_2 and dopant-doped polypyrrol. The thickness of the hole injection electrode preferably is from about 10 to about 500 nm. To improve reliability of the device, the driving voltage must be low.

[0027]

Preferred are ITO and IZO and their mixture. The oxide composition in these ITO and IZO may somewhat deviate from the stoichiometric composition. In the case of ITO, the composition may be $\text{InO}_{1-2} \cdot \text{SnO}_{0.8-1.2}$. In the case of IZO, the composition may be $\text{InO}_{1-2} \cdot \text{ZnO}_{0.8-1.2}$. The proportion of tin oxide in ITO and

the proportion of zinc oxide in IZO are preferably from 12 to 32mol%.

[0028]

The amount of oxygen in ITO may somewhat deviate, though the composition generally contains In_2O_3 and SnO_2 in the stoichiometric composition. The mixing ratio of SnO_2 to In_2O_3 is preferably 1 to 20wt% and further preferably 5 to 12wt%. The mixing ratio of ZnO_2 to In_2O_3 is preferably 12 to 32wt%.

[0029]

The hole injection transportation compound to be contained in the layer disposed on the hole injection electrode having the layer containing the quinolinolate metal complex is preferably a tetraarylene diamine derivative (TPD derivative) expressed by the following formula (1).

[0030]

[Formula 1]

[0031]

In the formula (1) given above, Ary represents an arylene group, n is an integer of 1 to 4, and A_1 to A_4 may be the same or different and represent an aryl group. The arylene group expressed by Ary and the aryl group expressed by A_1 to A_4 may further contain a substitution group such as an alkyl group,

an alkoxy group, an aryl group, an aryloxy group and a halogen atom. A phenylene group is a preferred example of Ary and a phenyl group is a preferred example of A₁ to A₄.

[0032]

Concrete examples of the tetraarylene diamine derivatives are those compounds which are described in Japanese Patent Laid-Open Publication Nos. 295695/1988, 191694/1990, 792/1991, 234681/1993, 239455/1993, 299174/1993, 126225/1995, 126226/1995 and 100172/1996, and EPO650955A1 (corresponding to Japanese Patent Application No. 43564/1995).

[0033]

Among them, the compounds expressed by the following formulas (2) to (5) are preferred examples of the tetraarylene diamine derivatives.

[0034]

[Formula 2]

[0035]

In the formula (2), R₇, R₈, R₉ and R₁₀ respectively represent an alkyl group, an alkoxy group, an aryl group, an aryloxy group, an amino group or a halogen atom, and they may be the same or different. Each of r₇, r₈, r₉ and r₁₀ represents an integer of 0 to 4. R₁₁, R₁₂, R₁₃ and R₁₄ respectively represent an alkyl

group, an alkoxy group, an aryl group, an aryloxy group, an amino group or a halogen atom, and they may be same or different. Each of r_{11} , r_{12} , r_{13} and r_{14} represents an integer of 0 to 5. R_5 and R_6 respectively represent an alkyl group, an alkoxy group, an amino group or a halogen atom, and they may be the same or different. Each of r_5 and r_6 is an integer of 0 to 4.

[0036]

[Formula 3]

[0037]

In the formula (3), R_7 , R_8 , R_9 and R_{10} respectively represent an alkyl group, an alkoxy group, an aryl group, an aryloxy group, an amino group or a halogen atom, and they may be the same or different. Each of r_7 , r_8 , r_9 and r_{10} is an integer of 0 to 4. R_{11} , R_{12} , R_{13} and R_{14} respectively represent an alkyl group, an alkoxy group, an aryl group, an aryloxy group, an amino group or a halogen atom, and they may be the same or different. Each of r_{11} , r_{12} , r_{13} and r_{14} is an integer of 0 to 5. R_5 and R_6 respectively represent an alkyl group, an alkoxy group, an amino group or a halogen atom, and they may be the same or different. Each of r_5 and r_6 is an integer of 0 to 4.

[0038]

[Formula 4]

[0039]

In the formula (4), R_7 , R_8 , R_9 and R_{10} respectively represent an alkyl group, an alkoxy group, an aryl group, an aryloxy group, an amino group or a halogen atom, and they may be the same or different. Each of r_7 , r_8 , r_9 and r_{10} is an integer of 0 to 4. R_{11} , R_{12} , R_{13} and R_{14} respectively represent an alkyl group, an alkoxy group, an aryl group, an aryloxy group, an amino group or a halogen atom, and they may be the same or different. Each of r_{11} , r_{12} , r_{13} and r_{14} is an integer of 0 to 5. R_5 and R_6 respectively represent an alkyl group, an alkoxy group, an amino group or a halogen atom, and they may be the same or different. Each of r_5 and r_6 is an integer of 0 to 4.

[0040]

[Formula 5]

[0041]

In the formula (5), Ar_4 and Ar_5 respectively represent a diarylaminoaryl group and they may be the same or different. R_{15} and R_{16} respectively represent an alkyl group, an alkoxy group, an aryl group, an aryloxy group, an amino group or a

halogen atom, and they may be the same or different. Each of r_{15} and r_{16} is an integer of 0 to 4. R_{17} and R_{18} respectively represent an alkyl group, an alkoxy group, an aryloxy group, an amino group or a halogen atom, and they may be the same or different. Each of r_{17} and r_{18} is an integer of 0 to 5. R_5 and R_6 respectively represent an alkyl group, an alkoxy group, an amino group or a halogen atom, and they may be the same or different. Each of r_5 and r_6 is an integer of 0 to 4.

[0042]

The formulas (2) to (4) will be further explained. In each of these formulas (2) to (4), R_{11} to R_{14} respectively represent an aryl group, an alkyl group, an alkoxy group, an aryloxy group, an amino group or a halogen atom, and they may be the same or different.

[0043]

The aryl group represented by R_{11} to R_{14} may be monocyclic or polycyclic, and includes a condensation ring and a ring group. A total number of carbon atoms is preferably from 6 to 20, and the aryl group may contain a substitution group. Examples of the substitution group in this case are an alkyl group, an alkoxy group, an aryl group, an aryloxy group, an amino group, a halogen atom, and so forth.

[0044]

Concrete examples of the aryl group represented by R_{11} to R_{14} are a phenyl group, an (o-, m-, p-)tolyl group, a pyrenyl

group, a perylenyl group, a coronenyl group, a naphthyl group, an anthrolyl group, a biphenylyl group, a phenylanthrolyl group, a tolylanthrolyl group, and so forth. Particularly preferred among them is the phenyl group. The bonding position of the aryl group, particularly the phenyl group, is preferably the 3-position (meta position to the bonding position of N) or the 4-position (para position to the bonding position of N).

[0045]

The alkyl group represented by R_{11} to R_{14} may have a straight chain or a branched chain and preferably has 1 to 10 carbon atoms. They may also have a substitution group. The substitution group in this case is similar to that of the aryl group.

[0046]

Examples of the alkyl group represented by R_{11} to R_{14} are a methyl group, an ethyl group, an (n-, i-)propyl group, an (n-, i-, s-, t-)butyl group, and so forth.

[0047]

Examples of the alkoxy group represented by R_{11} to R_{14} preferably have 1 to 6 carbon atoms at the alkyl portion and concrete examples are a methoxy group, an ethoxy group, a t-butoxy group, and so forth. The alkoxy group may further be substituted.

[0048]

Examples of the aryloxy group represented by R_{11} to R_{14}

are a phenoxy group, a 4-methylphenoxy group, 4-(t-butyl)phenoxy group, and so forth.

[0049]

The amino group represented by R_{11} to R_{14} may be non-substituted or may have a substitution group, but preferably has a substitution group. Concrete examples are a dimethylamino group, a diethylamino group, a diphenylamino group, a ditolylamino group, a dibiphenylamino group, an N-phenyl-N-tolylamino group, an N-phenyl-N-naphthylamino group, an N-phenyl-N-biphenylamino group, an N-phenyl-N-anthrolylamino group, an N-phenyl-N-pyrenylamino group, a dinaphthylamino group, a dianthrolylamino group, a dipyrenylamino group, and so forth.

[0050]

Examples of the halogen atom represented by R_{11} to R_{14} are a chlorine atom and a bromine atom.

[0051]

Symbols r_{11} to r_{14} respectively represent an integer of 0 to 5, and are preferably 0 in all of the foregoing formulas (2) to (4).

[0052]

When each of r_{11} to r_{14} is an integer of 2 or more, R_{11} to R_{14} may be the same or different from one another.

[0053]

In the formulas (2) to (4), examples of the alkyl group,

the alkoxy group amino group and the halogen atom represented by R_5 and R_6 are the same as those mentioned in R_{11} to R_{14} .

[0054]

Both of r_5 and r_6 are preferably 0. The biphenylene group connecting two arylamino groups is preferably non-substituted.

[0055]

In the formulas (2) to (4), each of R_7 to R_{10} represents an alkyl group, an alkoxy group, an aryl group, an aryloxy group, an amino group or a halogen atom, and they may be the same or different. Their concrete examples are the same as those of R_{11} to R_{14} .

[0056]

Each of r_7 to r_{10} represents an integer of 0 to 4, and is preferably 0.

[0057]

The formula (5) will be further explained. In the formula (5), Ar_4 and Ar_5 respectively represent a diarylaminoaryl group, and they may be the same or different. A diarylaminoaryl group is preferred as the diarylaminoaryl group. Concrete examples are a diphenylaminophenyl group, a bis(biphenyl)aminophenyl group, a biphenylphenylaminophenyl group, a ditolylaminophenyl group, a phenyltolylaminophenyl group, a naphthylphenylaminophenyl group, a dinaphthylaminophenyl group, a phenylpyrenylaminophenyl group, and so forth.

[0058]

In the formulas (5), R_{15} and R_{16} respectively represent an alkyl group, an alkoxy group, an aryl group, an aryloxy group, an amino group or a halogen atom, and they may be the same or different. Their concrete examples are the same as those of R_{11} to R_{14} of the formulas (2) to (4).

[0059]

Symbols r_{15} and r_{16} respectively represent an integer of 0 to 4, and are preferably 0.

[0060]

In the formulas (5), R_{17} and R_{18} respectively represent an alkyl group, an alkoxy group, an aryloxy group, an amino group or a halogen atom, and they may be the same or different. Their concrete examples are the same as those of R_{11} to R_{14} .

[0061]

Each of r_{17} and r_{18} represents an integer of 0 to 5, and is preferably 0.

[0062]

When r_{15} and r_{16} are an integer of 2 or more in the formula (5), a plurality of R_{15} and a plurality of R_{16} may be respectively the same or different. When r_{17} and r_{18} are an integer of 2 or more, a plurality of R_{17} , a plurality of R_{18} and a plurality of R_{19} may be respectively the same or different.

[0063]

In the formula (5), R_5 , R_6 , r_5 and r_6 have the same meaning

as defined in the formulas (2) to (4), and r_5 is preferably equal to r_6 ($r_5 = r_6 = 0$).

[0064]

Concrete examples of the tetraarylene diamine derivatives will be hereinafter illustrated but they do not in any way limit the invention. The concrete examples are expressed by the general formulas (2a) to (5a) and are represented by the combination of R^1 , etc, in these formulas. In these examples, H is used when the constituents are all H with the exception of Ar_1 to Ar_6 . When the substitution group or groups exist, only the substitution groups are shown with the others being H.

[0065] [Formula 6] to [0085] [Formula 26]

Compound No.

[0086]

The following compounds can also be mentioned as preferred examples.

[0087]

[Formula 27]

[0088]

[Formula 28]

[0089]

These compounds can be synthesized in accordance with the method described in EPO6509551A (corresponding to Japanese Patent Application No. 43564/1995).

[0090]

These compounds have a molecular weight of from about 1,000 to about 2,000, a melting point of from about 200 to about 400° C and a glass transition point of from about 130 to about 200° C. Therefore, they can be obtained as a flat, excellent transparent film under a stable amorphous state even at room temperature or above by ordinary vacuum deposition, and can keep such a condition for a long period. These compounds per se can also be converted to a thin film without using a binder.

[0091]

These tetraarylene diamine derivatives may be used either alone or in combination of two or more kinds.

[0092]

In the invention, the layer containing the tetraarylene diamine derivative that is disposed on the hole injection electrode through the quinolinolate metal complex layer is preferably the hole injection and/or transportation layer, or a light emitting layer as a mixed layer with the electron

injection transportation compound.

[0093]

When the layer containing the tetraarylene diamine derivative is the hole injection and/or transportation layer (that is, the hole injection layer, the hole transportation layer and the hole injection transportation layer), the light emitting layer is preferably disposed on this layer. Furthermore, the electron injection and/or transportation layer (that is, the electron transportation layer, the electron injection layer and the electron injection transportation layer) is disposed on the former. When the light emitting layer uses a phosphorescent material capable of injecting the electron, the light emitting layer functions also as the electron injection and/or transportation layer. Such a construction is preferably used in the invention. The phosphorescent material used for the light emitting layer functioning also as the electron injection and/or transportation layer is the quinolinolate metal complex, among others an aluminum complex, particularly preferably, tris(8-quinolinolate)aluminum.

[0094]

When the layer containing the tetraarylene diamine derivative is used as the light emitting layer of the mixed layer type, the preferred example of the electron injection/transportation compound is the quinolinolate metal complex, among others an aluminum complex, particularly,

tris(8-quinolinolate)aluminum.

The mixing ratio in this case is such that the weight ratio of the hole injection transportation compound to the electron injection transportation compound is generally 10/90 to 90/10, preferably 20/80 to 80/20 and particularly preferably 30/70 to 70/30. It is preferred to further dispose the electron injection and/or transportation layer on this mixed layer. Such a layer uses the quinolinolate metal complex, among others an aluminum complex, particularly preferably, tris(8-quinolinolate)aluminum, as the electron injection transportation compound.

[0095]

In the construction described above, the electron injection electrode is generally disposed on the layer containing the electron injection transportation compound. The electron injection electrode is formed of a material having a small work function, preferably a metal, an alloy or an intermetallic compound having a work function of not greater than 4 eV. Injection efficiency drops when the work function exceeds 4 eV and eventually, light emission efficiency drops, too. Examples of the constituent metals of the electron injection electrode film having a work function of not greater than 4 eV are alkali metals such as Li, Na and K, alkaline earth metals such as Mg, Ca, Sr and Ba, rare earth metals such as La and Ce, and Al, In, Ag, Sn, Zn and Zr. Examples of constituent

alloys of the film having a work function of not greater than 4 eV are Ag · Mg (Ag: 1 to 20at%), Al · Li (Li: 0.5 to 12at%), In · Mg (Mg: 50 to 80at%) and Al · Ca (Ca: 5 to 20at%). They may be used either alone or in combination of two or more kinds, and when they are mixed, a mixing ratio is arbitrary.

[0096]

The crystal grain of the electron injection electrode is preferably small, and is particularly preferably under an amorphous state. The thickness of the electron injection electrode may be a predetermined thickness that insures sufficient injection of the electrons. The thickness is at least 1 nm and preferably 3 nm. Though there is no particular upper limit to the thickness, the film thickness is generally from 3 to 1,000 nm, preferably from 10 to 1,000 nm and particularly preferably from 10 to 500 nm.

[0097]

An auxiliary electrode layer may be disposed on the electron injection electrode layer, that is, on the opposite side to the organic layer. When the film resistance of the electron injection electrode is high or when the film has a thickness having an extent of the minimum electron injection function, the auxiliary electrode lowers the film resistance or supplements insufficiency. When used as a wiring electrode of a simple matrix, the auxiliary electrode prevents the voltage drop and non-uniformity of luminance. When applied to an active

matrix type display using TFT, etc, the auxiliary electrode can speed up the operation.

[0098]

When the auxiliary electrode is allowed to function as a wiring electrode, specific resistance is preferably not greater than $500 \mu\Omega\cdot\text{cm}$, more preferably not greater than $50 \mu\Omega\cdot\text{cm}$, particularly preferably not greater than $30 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ and most preferably not greater than $10 \mu\Omega\cdot\text{cm}$. The lower limit value is 3 to $4 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ as the specific resistance of Al, though this value is not particularly restrictive. Preferred examples of the material of the auxiliary electrode having such a specific resistance are Al, and alloys of Al and transition metals.

[0099]

The auxiliary electrode may well have a predetermined thickness to secure electron injection efficiency and to prevent invasion of moisture, oxygen or an organic solvent. The thickness is preferably at least 50 nm and more preferably at least 100 nm.

[0100]

The material of the substrate is not particularly limited. To take out emitted light from the substrate side, however, the material is a transparent or translucent material such as glass, quartz or resins. A color filter film, a fluorescent substance-containing fluorescence conversion filter film or a dielectric reflection film may be used for the substrate to

control the color of emitted light.

[0101]

It is possible to use a color filter used for liquid crystal displays as the color filter film. In this case, the characteristics of the color filter may be adjusted in match with emitted light from the organic EL to optimize takeout efficiency and color purity.

[0102]

When a color filter capable of cutting off external light of a short wavelength that the EL device material and the fluorescence conversion layer absorb is used, fastness of the device to light and contrast of display can be improved, too.

[0103]

An optical thin film such as a dielectric multi-layered film may be used in place of the color filter.

[0104]

The fluorescence conversion filter film absorbs light of EL emission and causes the phosphor inside the fluorescence conversion film to emit light, thereby effecting color conversion of the color of emitted light. The composition of this film consists of a binder, a fluorescent material and a light absorption material.

[0105]

The fluorescent material may basically be those which have a high fluorescence absorption ratio and preferably exhibit

strong absorption in an EL light emission wavelength region. A laser pigment is practically suitable. It is therefore possible to use Rhodamine compounds, perillene compounds, cyanine type compounds, phthalocyanine type compounds (including sub-phthalocyanine type), naphthaloimide type compounds, condensed ring hydrocarbon compounds, condensed heterocyclic compounds, styryl type compounds and coumarin type compounds.

[0106]

The binder is basically selected from those materials which do not extinct fluorescence, and are preferably capable of fine patterning such as photolithography and printing. Preferably, these materials are not damaged during the formation of the ITO film.

[0107]

The light absorption material is used when light absorption of the fluorescent material is not sufficient. Therefore, it may not be used unless necessary. The light absorption material may be selected from those which do not extinct fluorescence of the fluorescent material.

[0108]

The foregoing explanation has mainly been given on the construction of the laminate type of the construction of the organic compound interposed between the hole injection electrode having the layer containing the quinolinolate metal

complex and the electron injection electrode. In other words, the hole injection and/or transportation layer containing the tetraarylene diamine derivative is disposed from the hole injection electrode side, and the light emitting layer containing the quinolinolate metal complex is further disposed. The explanation has also dealt with the construction of the light emitting layer of the mixed layer type of the tetraarylene diamine derivative and the quinolinolate metal complex. However, the invention is not limited to such a construction, and other constructions are arbitrary so long as the layer containing the quinolinolate metal complex is interposed between the hole injection electrode and preferably the layer containing the hole injection transportation compound such as the tetraarylene diamine derivative.

[0109]

The organic compounds other than those described above, that can be contained in the organic compound layer in other constructions, or the organic compounds that can be used in combination with the organic compound layer having the preferred construction described above, are as follows.

[0110]

The fluorescent material that can be used for the light emitting layer in the invention is at least one kind of the compounds described in Japanese Patent Laid-Open Publication No. 264692/1988 such as quinacridone, rubrene and styryl

pigments, coumarin and their derivatives. Also, tetraphenylbutadiene, anthracene, perylene, coronene and 12-phthaloperynone derivatives can be used. Further, it is possible to use phenylanthracene derivatives described in Japanese Patent Laid-Open Publication No. 12600/1996 and the tetraaryl ethene derivative described in Japanese Patent Laid-Open Publication No. 12969/1996.

[0111]

The hole injection transportation compounds for the hole injection and/or transportation layer can use various organic compounds described in Japanese Patent Laid-Open Publication Nos. 295695/1988, 191694/1990 and 792/1991. Examples are aromatic tertiary amines other than the tetraarylene diamine derivatives of the formula (1), hydrazone derivatives, carbazole derivatives, triazole derivatives, imidazole derivatives, oxadiazole derivatives having an amino group and polythiophene derivatives.

[0112]

The electron injection and/or transportation layer can use oxadiazole derivatives, perylene derivatives, pyridine derivatives, pyrimidine derivatives, quinoxaline derivatives, diphenylquinone derivatives, nitro-substituted fluorene derivatives, and so forth.

[0113]

The thickness of each of the light emitting layer, the

hole injection transportation layer and the electron injection transportation layer is not particularly limited but varies depending on the formation method. The thickness is generally from 5 to 1,000 nm, preferably from 5 to 500 nm, more preferably from 10 to 300 nm and most preferably from 10 to 200 nm.

[0114]

The thickness of each of the hole injection transportation layer and the electron injection transportation layer may be equal to, or from 1/10 to 10 times the thickness of the light emitting layer, though it varies depending on the design of the rebinding/light emitting region. When the electron or hole injection layer is separated from the electron or injection transportation layer, the thickness of the injection layer is at least 1 nm while the thickness of the transportation layer is at least 1 nm, particularly at least 20 nm. The upper limit of the thickness of these injection and transportation layers is generally about 500 nm, more preferably about 100 nm for the injection layer and is about 1,000 nm, more particularly about 500 nm for the transportation layer. This film thickness also holds true of the case where two injection transportation layers are disposed.

[0115]

The thickness of the mixed layer is from a thickness corresponding to that of one molecular layer to less than the film thickness of the organic compound layer. More concretely,

it is preferably from 1 to 85 nm, more preferably from 5 to 60 nm and most preferably from 5 to 50 nm.

[0116]

In the invention, it is preferred to employ a gaseous phase growing method such as vacuum deposition and sputtering to form the electron injection electrode and the hole injection electrode.

[0117]

Though the electron injection electrode and the hole injection electrode can be formed through vacuum deposition, it is preferred to employ sputtering, more preferably DC sputtering, and particularly preferably pulse sputtering. Power of DC sputtering is preferably within the range of 0.1 to 10 W/cm², particularly preferably from 0.5 to 7 W/cm². The film formation rate is preferably from 0.1 to 100 nm/min, particularly preferably from 1 to 30 nm/min.

[0118]

The sputtering gas is not particularly limited. It is preferred to use an inert gas such as Ar, He, Ne, Kr and Xe, or their mixed gas. The pressure at the time of sputtering by such a gas is generally from 0.1 to 20 Pa.

[0119]

To form the layer containing quinolinolate metal complex, the hole injection and/or transportation layer, the light emitting layer and the electron injection and/or transportation

layer over the hole injection electrode, vacuum deposition is preferably employed because it can form uniform thin films. When vacuum deposition is employed, it provides uniform thin films under the amorphous state or the films having a crystal grain size of not greater than $0.1\text{ }\mu\text{m}$. (Generally, the lower limit value is about $0.001\text{ }\mu\text{m}$). When the crystal grain size exceeds $0.1\text{ }\mu\text{m}$, light emission becomes non-uniform. In consequence, the driving voltage of the device must be increased and injection efficiency of the charge remarkably drops.

[0120]

The vacuum deposition condition is not limited, in particular. The vacuum is not higher than 10^{-3} Pa (10^{-5} Torr), more preferably 10^{-4} Pa . The deposition rate is preferably from about 0.1 to 1 nm/sec . Each layer is preferably formed continuously in vacuum. When the films are continuously formed in vacuum, it becomes possible to prevent adsorption of impurities to the interfaces among the layers and hence, to obtain high performance. Furthermore, the driving voltage of the device can be lowered.

[0121]

When one layer contains a plurality of compounds during the formation of these layers by vacuum deposition, it is preferred to discretely control the temperature of each part storing therein the compound and to conduct co-deposition. However, the compounds may be mixed in advance and may be then

vacuum deposited. Besides vacuum deposition, it is also possible to employ solution coating methods (spin coating, dipping, casting, etc) and a Langmuir-Blodgett method (LB). When the solution coating method is employed, each compound may be dispersed in a matrix material such as a polymer.

[0122]

In connection with this point, the method of forming the mixed layer in the invention is preferably co-deposition that conducts vacuum deposition from different vacuum deposition sources. However, when the deposition pressures (deposition temperatures) are substantially or extremely equal to one another, it is possible to conduct vacuum deposition by mixing in advance the materials inside the vacuum port. The compounds are preferably mixed uniformly in the mixed layer, but may exist in the island form in some cases.

[0123]

The organic EL device according to the invention is generally used as a DC driving type EL device, but it can be driven by AC driving or pulse driving. An impressed voltage is generally from about 2 to about 20 V.

[0124]

[Examples]

The invention will be explained in further detail with reference to examples thereof.

[Example 1]

A glass substrate having a 100 nm-thick ITO transparent electrode (hole injection electrode) was subjected to ultrasonic washing with a neutral detergent, acetone and ethanol. After the substrate was pulled out from boiling ethanol and dried, it was washed with UV ozone. The substrate was then fixed to a substrate holder of a vacuum deposition apparatus and the pressure was reduced down to 1×10^{-6} Torr. Incidentally, ITO had a composition of In_2O_3 (90mol%) - SnO_2 (10mol%).

[0125]

Next, tris(8-quinolinolate)aluminum (Alq_3) was vacuum deposited to a thickness of 5 nm at a vacuum deposition rate of 0.2 nm/sec.

[0126]

Further, N,N,N',N'-tetraquis(-m-biphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine (Compound No. 2-1) was vacuum deposited to a thickness of 80 nm at a deposition rate of 2 nm/sec to form a hole injection transportation layer.

[0127]

Next, tris(8-quinolinolate)aluminum was vacuum deposited to a thickness of 30 nm at a deposition rate of 1 nm/sec to form a light emitting layer (functioning also as an electron injection transportation layer).

[0128]

While the vacuum condition was kept, MgAg (weight ratio of 10:1) was vacuum deposited to a thickness of 200 nm at a

deposition rate of 0.2 nm/sec. The resulting EL device was called "Sample No. 1".

[0129]

Sample No. 2 was obtained in the same way as in Sample No. 1 with the exception that the tris(8-quinolinolate)aluminum layer was not formed on the hole injection electrode.

[0130]

Sample No. 3 was obtained in the same way as in Sample No. 1 with the exception that the thickness of the tris(8-quinolinolate)aluminum layer formed on the hole injection electrode was changed to 20 nm.

[0131]

Further, Sample No. 4 was obtained in the same way as in Sample No. 1 with the exception that a layer of 4,4',4''-tris-(-N-(-3-methylphenyl)-N-phenylamino)triphenylamine (MTDATA) was formed to a thickness of 40 nm on the hole injection electrode in place of tris(8-quinolinolate)aluminum.

[0132]

Sample No. 5 was obtained in the same way as in Sample No. 1 with the exception that tris(8-quinolinolate)aluminum and 4,4',4''-tris-(-N-(-3-methylphenyl)-N-phenylamino)triphenylamine (MTDATA) were vacuum co-deposited to a weight ratio of 60:40 and to a thickness of 10 nm on the hole injection electrode.

[0133]

A voltage was impressed on Samples Nos. 1 to 5 under a condition of 7.5 V 10 mA/cm², and half-life of luminance at initial luminance of 300 cd/m² was determined at 60° C in a N₂ atmosphere. Table 1 shows the result.

[0134]

[Table 1]

| Sample No. | layers on anode | | life (hour) |
|------------|---------------------|----------------|---------------------|
| | compound | Thickness (nm) | |
| 1 | Alq3 | 5 | 2,000 |
| 2 | - | - | 500 |
| 3 | Alq3 | 20 | (no light emission) |
| 4 | MTDATA | 40 | 350 |
| 5 | Alq3(60)+MTDATA(40) | 10 | 1,500 |

[0135]

It can be clearly seen from Table 1 that heat resistance could be improved and light emission life could be prolonged when the layer containing tris(8-quinolinolate)aluminum and having a thickness of 15 nm or below was disposed on the hole injection electrode.

[00136]

[Example 2]

In this example, N,N,N',N'-tetraquis(-m-biphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine and tris(8-quinolinolate)aluminum were vacuum co-deposited in such a fashion as to attain a weight ratio of 50:50 and to form a mixed layer type light emitting layer having a thickness of

50 nm in place of the laminate structure of the hole injection transportation layer of N,N,N',N'-tetraquis(-m-biphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine and the light emitting layer of tris(8-quinolinolate)aluminum in Samples Nos. 1 to 5 of Example 1. Further, an electron injection transportation layer of tris(8-quinolinolate)aluminum was vacuum deposited to a thickness of 30 nm on this light emitting layer, and an electron injection electrode was formed on the former to give organic EL devices. These samples were called "Samples Nos. 21 to 25" corresponding to Samples Nos. 1 to 5 of Example 1.

[0137]

Characteristics of these samples Nos. 21 to 25 were examined in the same way as in Example 1. Table 2 represents the result.

[0138]

[Table 2]

| Sample No. | layers on anode | | life (hour) |
|------------|---------------------|----------------|-------------------|
| | compound | Thickness (nm) | |
| 21 | Alq3 | 5 | 3000 |
| 22 | - | - | 850 |
| 23 | Alq3 | 20 | no light emission |
| 24 | MTDATA | 40 | 800 |
| 25 | Alq3(60)+MTDATA(40) | 10 | 2500 |

[0139]

It can be clearly seen from Table 2 that heat resistance could be improved and light emission life could be prolonged when the layer containing tris(8-quinilinate)aluminum and

having a thickness of 15 nm or below was disposed on the hole injection electrode.

[0140]

[Example 3]

Samples Nos. 31 to 44 of organic EL devices were obtained in the same way as in Samples Nos. 1 and 5 of Example 1 with the exception that the compounds Nos. 5-2, 5-3, 5-10, 5-12, 6-1, 6-2 and 6-3 tabulated already were used in place of N,N,N',N'-tetraquis(-m-biphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine as the material for the hole injection transportation layer. Characteristics of these samples were examined in the same way as in Example 1. It was confirmed that these samples exhibited the excellent result equivalent to that of Samples Nos. 1 and 5 of Example 1 depending on their constructions.

[0141]

[Example 4]

Samples Nos. 51 to 64 of the organic EL devices were obtained in the same way as in Samples Nos. 21 and 25 of Example 2 with the exception that the compounds Nos. 5-2, 5-3, 5-10, 5-12, 6-1, 6-2 and 6-3 tabulated already were used in place of

N,N,N',N'-tetraquis(-m-biphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine as the material for the light emitting layer of the mixed layer type. Characteristics of these samples were examined

in the same way as in Example 1. It was confirmed that these samples exhibited the excellent result equivalent to that of Samples No. 21 of Example 2 depending on their constructions.

[0142]

[Example 5]

In the samples of Examples 1 to 4 of the invention, IZO was used for the transparent electrode in place of ITO. An excellent result equivalent to that of the samples of Examples 1 to 4 of the invention could be obtained.

[0143]

Incidentally, IZO had a composition of In_2O_3 (95mol%) - SnO_2 (5mol%).

[0144]

[Example 6]

In Sample No. 1 of example 1, the ITO transparent electrode was formed to a predetermined pattern, and the organic layers such as the light emitting layer were formed in the same way as in Sample No. 1 of Example 1. Next, the electron injection electrode of Example 1 was formed to a predetermined pattern, and a glass seal plate was disposed on the former to produce an organic EL display having pixels of $300 \times 300 \mu\text{m}$ and 256×64 dots.

[0145]

The resulting organic EL display was matrix driven so as to attain the same light emitting condition as that of Example

1, and the condition of each pixel was observed with eye. In the driving circuit used at this time, the hole injection electrode was connected to the driving power source side during driving and was connected to the ground side (ground potential) during non-driving.

[0146]

As a result, no abnormal light emission was confirmed when the display was driven at a 1/64 duty for 1,000 hours.

[0147]

[Effect of the Invention]

Since the invention uses the quinolinolate metal complex excellent in heat resistance, the invention can improve adhesion between the hole injection electrode and the layer containing the hole injection transportation layer and can prolong light emission life.

[0148]

The invention can also prevent the charge phenomenon of the charge (electron) after driving and eventually, abnormal light emission.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-233288

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月2日

| | | |
|-------------------------|-------|--------------------|
| (51) IntCl ⁸ | 識別記号 | F I |
| H 0 5 B 33/22 | | H 0 5 B 33/22 |
| B 3 2 B 7/02 | 1 0 4 | B 3 2 B 7/02 1 0 4 |
| H 0 5 B 33/28 | | H 0 5 B 33/28 |
| // C 0 9 K 11/08 | | C 0 9 K 11/08 Z |

審査請求 未請求 請求項の数11 F D (全 34 頁)

| | | | |
|--------------|------------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願平9-364539 | (71) 出願人 | 000003067 ティーディーケイ株式会社 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 |
| (22) 出願日 | 平成9年(1997)12月18日 | (72) 発明者 | 荒井 三千男 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内 |
| (31) 優先権主張番号 | 特願平8-354937 | (72) 発明者 | 鬼塚 理 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内 |
| (32) 優先日 | 平8(1996)12月20日 | (72) 発明者 | 中谷 賢司 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内 |
| (33) 優先権主張国 | 日本 (J P) | (74) 代理人 | 弁理士 石井 陽一 |

(54) 【発明の名称】 有機EL素子

(57) 【要約】

【課題】 ホール注入電極、特にスズおよび／または亜鉛ドーパ酸化インジウム透明電極と、ホール注入輸送性化合物を有する層、特にテトラアリーレンジアミン誘導体を有する層とを用いた有機EL素子において、これらの密着性を改善し、かつ耐熱性を良化し、長寿命化を図ることができ、しかも、駆動後の電荷（電子）のチャージ現象を防止し、異常発光を防止可能な有機EL素子を提供する。

【解決手段】 ホール注入電極とホール注入輸送性化合物を含有する層との間に、厚さ15nm以下のキノリノラト金属錯体を50wt%以上含有する層を有する有機EL素子とした。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ホール注入電極とホール注入輸送性化合物を含有する層との間に、厚さ15nm以下のキノリノラト金属錯体を50wt%以上含有する層を有する有機EL素子。

【請求項2】 前記キノリノラト金属錯体を50wt%以上含有する層は、膜厚5nm以下である請求項1の有機EL素子。

【請求項3】 前記ホール注入電極は、透明電極である請求項1または2の有機EL素子。

【請求項4】 前記透明電極は、スズおよび／または亜鉛ドーパ酸化インジウム電極である請求項3の有機EL素子。

【請求項5】 前記ホール注入輸送性化合物は、テトラアリーレンジアミン誘導体である請求項1～4のいずれかの有機EL素子。

【請求項6】 前記ホール注入輸送性化合物を含有する層は、ホール注入性および／またはホール輸送性を有する層であり、この層の前記キノリノラト金属錯体を50wt%以上含有する層と反対側に発光層を有する請求項1～5のいずれかの有機EL素子。

【請求項7】 前記発光層は、キノリノラト金属錯体を含有する請求項6の有機EL素子。

【請求項8】 前記ホール注入輸送性化合物を含有する層は、さらに電子注入輸送性化合物を含有する混合層であり、この層の前記キノリノラト金属錯体を50wt%以上含有する層と反対側に電子注入輸送性化合物を含有する電子注入および／または電子輸送性の層を有する請求項1～5のいずれかの有機EL素子。

【請求項9】 前記電子注入輸送性化合物は、キノリノラト金属錯体である請求項8の有機EL素子。

【請求項10】 前記キノリノラト金属錯体は、トリス(8-キノリノラト)アルミニウムである請求項1～9のいずれかの有機EL素子。

【請求項11】 少なくとも発光層とホール注入電極との間にホール注入性および／またはホール輸送性を有する層と、発光層と電子注入電極との間に電子中性および／または輸送性を有する層を有する請求項1～10のいずれかの有機EL素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機EL(電界発光)素子に関し、詳しくは、有機化合物からなる薄膜に電界を印加して光を放出する素子に関する。

【0002】

【従来の技術】有機EL素子は、蛍光性有機化合物を含む薄膜を、電子注入電極とホール注入電極とで挟んだ構成を有し、前記薄膜に電子およびホールを注入して再結合させることにより励起子(エキシトン)を生成させ、このエキシトンが失活する際の光の放出(蛍光・燐光)

を利用して発光する素子である。

【0003】有機EL素子の特徴は、10V前後の電圧で数100から数10000cd/m²ときわめて高い輝度の面発光が可能であり、また蛍光物質の種類を選択することにより青色から赤色までの発光が可能なことである。

【0004】ところで、有機EL素子として、ホール注入電極にスズドーパ酸化インジウム(ITO)透明電極を使用し、ホール注入輸送層等用のホール注入輸送性化合物にテトラアリーレンジアミン誘導体を使用した構成のものが知られている(特開昭63-295695号等)。

【0005】しかしITO透明電極上に直接例えばN, N', N'-テトラキス(-m-ビフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミンのようなテトラアリーレンジアミン誘導体の層を形成した場合にテトラアリーレンジアミン誘導体の結晶化や層の剥離によって発光寿命が十分でないという問題がある。

【0006】このような問題に対処するために、ITO透明電極とテトラアリーレンジアミン誘導体を含有する層との間に、ホール注入輸送性化合物でもある4, 4', 4"-トリス(-N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ)トリフェニルアミン(MTDA TA)を含有する層を設け、ホール注入効果を得るとともに、両層の密着性を改善することが行われている(特開平4-308688号等)。

【0007】しかしながら、4, 4', 4"-トリス(-N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ)トリフェニルアミンはガラス転移温度が80℃程度であり、耐熱性が不十分である。有機EL素子は、実用上、高い電界強度下において使用されるものであって発熱からは逃れられないものであるため、4, 4', 4"-トリス(-N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ)トリフェニルアミンの耐熱性の悪さは深刻であり、これに起因して発光寿命が十分でないという問題が生じる。

【0008】また、有機EL素子はその構造上ダイオード特性を示す。このため、駆動電圧を印加しなくなった後、ホール注入電極側等を接地電位としても有機層中等に電子やホールが残存する場合がある。例えばマトリクス駆動するディスプレイにおいて、このようにチャージアップされた状態が生じると、ディスプレイ駆動中に、駆動する画素でないにも関わらず発光し、異常発光現象として表れてしまうことがある。

【0009】このような異常発光現象を防止するため、駆動電圧を印加しなくなった後に有機EL素子のホール注入電極側に負電圧を印加し、チャージされた電子やホールを引き抜く試みもなされている。

【0010】しかし、有機EL素子を駆動停止する度にこのような作業を行うのは煩雑であり、負電圧を印加す

るための回路を必要とし、駆動回路全体としての回路構成や制御が極めて複雑なものになってしまう。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、ホール注入電極、特にスズおよび／または亜鉛ドーパ酸インジウム透明電極と、ホール注入輸送性化合物、特にテトラアリーレンジアミン誘導体を有する層とを用いた有機EL素子において、密着性を改善し、かつ耐熱性を向上し、長寿命化を図ることができる有機EL素子を提供することである。

【0012】また、駆動後の電荷（電子）のチャージ現象を防止し、異常発光を防止可能な有機EL素子を提供することである。

【0013】

【課題を解決するための手段】下記目的は、下記の本発明により達成される。

(1) ホール注入電極とホール注入輸送性化合物を含有する層との間に、厚さ15nm以下のキノリノラト金属錯体を50wt%以上含有する層を有する有機EL素子。

(2) 前記キノリノラト金属錯体を50wt%以上含有する層は、膜厚5nm以下である上記(1)の有機EL素子。

(3) 前記ホール注入電極は、透明電極である上記(1)または(2)の有機EL素子。

(4) 前記透明電極は、スズおよび／または亜鉛ドーパ酸インジウム電極である上記(3)の有機EL素子。

(5) 前記ホール注入輸送性化合物は、テトラアリーレンジアミン誘導体である上記(1)～(4)のいずれかの有機EL素子。

(6) 前記ホール注入輸送性化合物を含有する層は、ホール注入性および／またはホール輸送性を有する層であり、この層の前記キノリノラト金属錯体を50wt%以上含有する層と反対側に発光層を有する上記(1)～(5)のいずれかの有機EL素子。

(7) 前記発光層は、キノリノラト金属錯体を含有する上記(6)の有機EL素子。

(8) 前記ホール注入輸送性化合物を含有する層は、さらに電子注入輸送性化合物を含有する混合層であり、この層の前記キノリノラト金属錯体を50wt%以上含有する層と反対側に電子注入輸送性化合物を含有する電子注入および／または電子輸送性の層を有する上記(1)～(5)のいずれかの有機EL素子。

(9) 前記電子注入輸送性化合物は、キノリノラト金属錯体である上記(8)の有機EL素子。

(10) 前記キノリノラト金属錯体は、トリス(8-キノリノラト)アルミニウムである上記(1)～(9)のいずれかの有機EL素子。

(11) 少なくとも発光層とホール注入電極との間にホール注入性および／またはホール輸送性を有する層

と、発光層と電子注入電極との間に電子中性および／または輸送性を有する層を有する上記(1)～(10)のいずれかの有機EL素子。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。本発明では、好ましくはテトラアリーレンジアミン誘導体のようなホール注入輸送性化合物を含有する層を、好ましくはスズおよび／または亜鉛ドーパ酸インジウム(ITO、IZO)透明電極のようなホール注入電極上に設ける場合、これらの間に厚さ15nm以下のキノリノラト金属錯体を50wt%以上含有する層を介在させている。このため、ホール注入輸送性化合物を含有する層とホール注入電極との密着性が向上し、耐熱性が向上するので発光寿命が長くなる。また、有機層等に蓄積された電子やホールをホール注入電極側から放出することができ、異常発光を防止できる。キノリノラト金属錯体を含有する層の厚さを15nm(150Å)以下とするのは、この層の厚さが15nmをこえると、キノリノラト金属錯体が電子注入輸送性化合物であるため、ホールの注入を阻害し、有機EL素子の発光機能が阻害されてしまうからである。また、キノリノラト金属錯体の含有量を50wt%以上とするのは、50wt%未満では耐熱性が十分得られないからである。

【0015】このように、本発明は、キノリノラト金属錯体を50wt%以上含有させ、かつ層の厚さを15nm以下とすることによって、キノリノラト金属錯体を含有する層中をトンネル効果により電流が流れるようにしたものであり、こうすることによって耐熱性に優れたキノリノラト金属錯体を密着性改善に用いることができる。

【0016】また、キノリノラト金属錯体を50wt%以上含有する層を、ホール注入電極上に設けることにより異常発光を防止することができる。これは、有機層中に蓄積された電子やホールを、ホール注入電極側から排出することができるためであると考えられる。すなわち、ホール注入輸送性化合物を有する層と、ホール注入電極との間に電子注入輸送性化合物を含有する層を設けることで、特別な回路により負電圧を印加することなくチャージされた電子、ホールを速やかに排出することができる。

【0017】このようなことからキノリノラト金属錯体を含有する層の厚さは15nm以下、好ましくは1～12nmであることが好ましい。またキノリノラト金属錯体の含有量は50wt%以上、通常50～100wt%である。このなかで、キノリノラト金属錯体のみを含有させるときの層の厚さは10nm以下、さらには3～7nmであることが好ましく、他の化合物と併用するとき、特にキノリノラト金属錯体の含有量が50～90wt%程度のときは5～12nmであることが好ましい。

【0018】また、キノリノラト金属錯体を含有する層は、特に異常発光現象の抑制のために用いる場合、その

膜厚は5nm以下、より好ましくは2～4nmとすることが好ましい。チャージされた電子、ホール放出のためには5nm程度以下の膜厚を有すれば十分である。また、膜厚をこの程度に抑えることにより、ホール注入・輸送機能をさらに良好にすることができる。この場合のキノリノラト金属錯体の含有量は、好ましくは70～100wt%、より好ましくは70～80wt%である。

【0019】本発明に用いられるキノリノラト金属錯体としては、8-キノリノールないしその誘導体を配位子とするキノリノラト金属錯体、特にアルミニウム錯体が好ましい。このときの8-キノリノールの誘導体は、8-キノリノールにハロゲン原子やアルキル基等が置換したもの、ベンゼン環が縮合したものなどである。このようなキノリノラト金属錯体としては、特開昭63-264692号、特開平3-255190号、特開平5-70733号、特開平5-258859号、特開平6-215874号等に開示されているものを挙げることができる。

【0020】具体的には、まず、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム、ビス(8-キノリノラト)マグネシウム、ビス(ベンゾ{f}-8-キノリノラト)亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウムオキシド、トリス(8-キノリノラト)インジウム、トリス(5-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム、8-キノリノラトリチウム、トリス(5-クロロ-8-キノリノラト)ガリウム、ビス(5-クロロ-8-キノリノラト)カルシウム、5,7-ジクロロ-8-キノリノラトアルミニウム、トリス(5,7-ジブromo-8-ヒドロキシキノリノラト)アルミニウム、ポリ〔亜鉛(II)-ビス(8-ヒドロキシ-5-キノリニル)メタン〕、等がある。

【0021】また、8-キノリノールないしその誘導体のほかに他の配位子を有するアルミニウム錯体であってもよく、このようなものとしては、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(フェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(オルト-クレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(メタ-クレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(パラ-クレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(オルト-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(メタ-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(パラ-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,3-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,6-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(3,4-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、

ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(3,5-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(3,5-ジ-tert-ブチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,6-ジフェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,4,6-トリフェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,3,6-トリメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,3,5,6-テトラメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(1-ナフトラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2-ナフトラト)アルミニウム(III)、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)(オルト-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)(パラ-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)(メタ-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)(3,5-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)(3,5-ジ-tert-ブチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)(パラ-クレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-4-メトキシ-8-キノリノラト)(パラ-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-5-シアノ-8-キノリノラト)(オルト-クレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-6-トリフルオロメチル-8-キノリノラト)(2-ナフトラト)アルミニウム(III)等がある。

【0022】このほか、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)-μ-オキソ-ビス(2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)-μ-オキソ-ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)、ビス(4-エチル-2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)-μ-オキソ-ビス(4-エチル-2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-4-メトキシキノリノラト)アルミニウム(III)-μ-オキソ-ビス(2-メチル-4-メトキシキノリノラト)アルミニウム(III)、ビス(5-シアノ-2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)-μ-オキソ-ビス(5-シアノ-2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-5-トリフルオロメチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)-μ-オキソ-ビス(2-メチル-5-トリフルオロメチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)等であっても

よい。

【0023】これらのなかでも、本発明では、特にトリス（8-キノリノラト）アルミニウムを用いることが好ましい。

【0024】キノリノラト金属錯体は1種のみ用いても2種以上を併用してもよい。

【0025】キノリノラト金属錯体を含有する層には、前にも述べたように、キノリノラト金属錯体のみを含有させてよいが、他の化合物を併用してもよく、併用が好ましいものとしては、ホール注入促進という観点等から、ホール注入輸送性化合物がある。ホール注入輸送性化合物としては特に制限はなく、後述のいずれのものをも用いることができる。

【0026】本発明に用いられるホール注入電極としては、有機EL素子を面発光させるためには、少なくとも一方の電極が透明ないし半透明である必要があり、後述のように電子注入電極の材料には制限があるので、好ましくは発光光の透過率が80%以上となるようにホール注入電極の材料および厚さを決定することが好ましく、ホール注入電極はこのような透明電極であることが好ましい。具体的には、例えば、スズドーパ酸化インジウム（ITO）、亜鉛ドーパ酸化インジウム（IZO）、 SnO_2 、ドーパントをドーパしたポリピロールなどをホール注入電極に用いることが好ましい。また、ホール注入電極の厚さは10～500nm程度とすることが好ましい。また、素子の信頼性を向上させるために駆動電圧が低いことが必要である。

【0027】好ましいものとしては、ITO、IZO等が挙げられ、これらの混合物であってもよい。ITO、IZOにおける酸化物組成は化学量論組成から多少偏奇したものであってもよく、ITOにおいては $\text{InO}_{1-2} \cdot \text{SnO}_{0.8-1.2}$ で示される組成、IZOにおいては $\text{InO}_{1-2} \cdot \text{ZnO}_{0.8-1.2}$ で示される組成をとることができる。また、ITOにおける酸化スズの割合、IZOにおける酸化亜鉛の割合は12～32モル%であることが好ましい。

【0028】あるいはまた、ITOでは、通常 In_2O_3

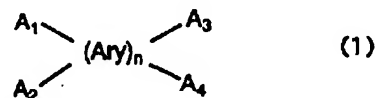
と SnO_2 とを化学量論組成で含有するが、酸素量は多少これから偏倚していてもよい。 In_2O_3 に対し SnO_2 の混合比は、1～20wt%が好ましく、さらには5～12wt%が好ましい。 In_2O_3 に対し ZnO_2 の混合比は、12～32wt%が好ましい。

【0029】本発明においてキノリノラト金属錯体を含有する層を設けたホール注入電極上に設けられる層に含有させるホール注入輸送性化合物としては、下記式

(1)で表されるテトラアリーレンジアミン誘導体（TPD誘導体）が好ましい。

【0030】

【化1】



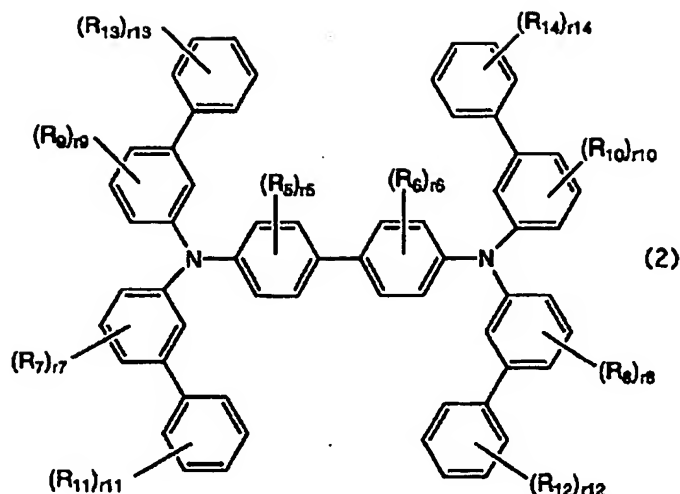
【0031】式(1)中、 Ar はアリーレン基を表し、 n は1～4の整数であり、 $A_1 \sim A_4$ は各々同一でも異なるものであってもよく、アリール基を表す。 Ar で表されるアリーレン基、 $A_1 \sim A_4$ で表されるアリール基はさらにアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ハロゲン原子のような置換基を有していてもよい。 Ar としてはフェニレン基、 $A_1 \sim A_4$ としてはフェニル基が好ましい。

【0032】テトラアリーレンジアミン誘導体の具体例としては、特開昭63-295695号、特開平2-191694号、特開平3-792号、特開平5-234681号、特開平5-239455号、特開平5-299174号、特開平7-126225号、特開平7-126226号、特開平8-100172号、EP0650955A1（対応特願平7-43564号）等に記載の化合物が挙げられる。

【0033】なかでもテトラアリーレンジアミン誘導体としては下記式(2)～(5)で表される化合物が好ましい。

【0034】

【化2】

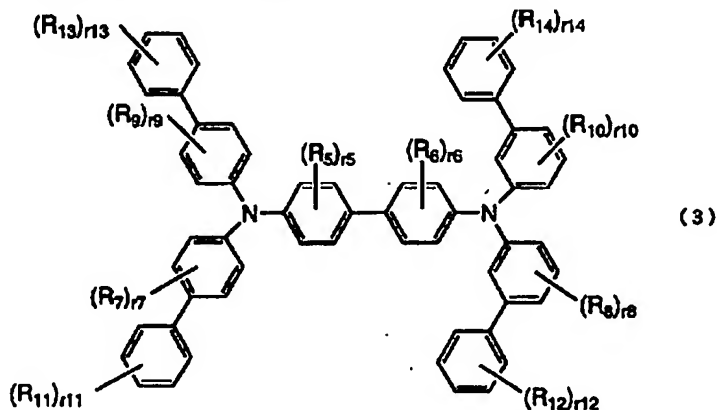


【0035】式(2)において、 R_7 、 R_8 、 R_9 および R_{10} は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。 r_7 、 r_8 、 r_9 および r_{10} は、それぞれ0～4の整数である。 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} および R_{14} は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一

でも異なるものであってもよい。 r_{11} 、 r_{12} 、 r_{13} および r_{14} は、それぞれ0～5の整数である。 R_5 および R_6 は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。 r_5 および r_6 は、それぞれ0～4の整数である。

【0036】

【化3】

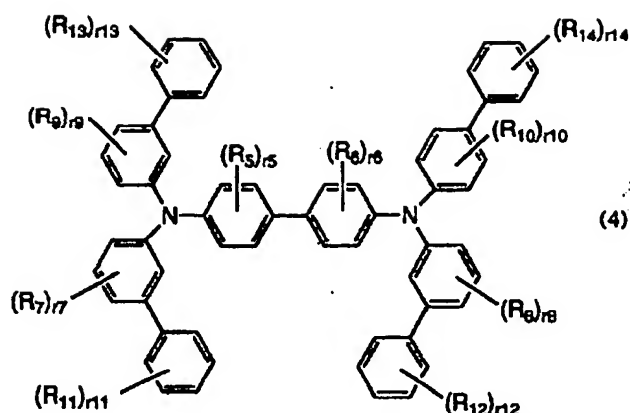


【0037】式(3)において、 R_7 、 R_8 、 R_9 および R_{10} は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。 r_7 、 r_8 、 r_9 および r_{10} は、それぞれ0～4の整数である。 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} および R_{14} は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一

でも異なるものであってもよい。 r_{11} 、 r_{12} 、 r_{13} および r_{14} はそれぞれ0～5の整数である。 R_5 および R_6 は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。 r_5 および r_6 は、それぞれ0～4の整数である。

【0038】

【化4】

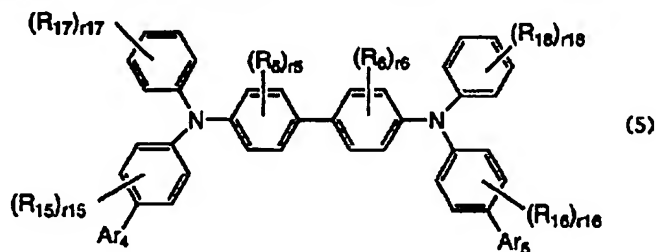


【0039】式(4)において、 R_7 、 R_8 、 R_9 および R_{10} は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。 r_7 、 r_8 、 r_9 および r_{10} は、それぞれ0～4の整数である。 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} および R_{14} は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一

でも異なるものであってもよい。 r_{11} 、 r_{12} 、 r_{13} および r_{14} はそれぞれ0～5の整数である。 R_5 および R_6 は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。 r_5 および r_6 は、それぞれ0～4の整数である。

【0040】

【化5】



【0041】式(5)において、 Ar_4 および Ar_6 は、それぞれジアリールアミノアリール基を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。 R_{15} および R_{16} は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。 r_{15} および r_{16} は、それぞれ0～4の整数である。 R_{17} および R_{18} は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。 r_{17} および r_{18} は、それぞれ0～5の整数である。 R_5 および R_6 は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。 r_5 および r_6 は、それぞれ0～4の整数である。

【0042】式(2)～(4)について、さらに説明すると、式(2)～(4)の各々において、 R_{11} ～ R_{14} は、それぞれアリール基、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。

【0043】 R_{11} ～ R_{14} で表されるアリール基としては、単環もしくは多環のものであってもよく、縮合環や環集合も含まれる。総炭素数は6～20のものが好ましく、置換基を有していてもよい。この場合の置換基とし

ては、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アミノ基、ハロゲン原子等が挙げられる。

【0044】 R_{11} ～ R_{14} で表されるアリール基の具体例としては、フェニル基、(o-, m-, p-)トリル基、ヒレニル基、ペリレニル基、コロネニル基、ナフチル基、アントリル基、ビフェニル基、フェニルアントリル基、トリルアントリル基等が挙げられ、特にフェニル基が好ましく、アリール基、特にフェニル基の結合位置は3位(Nの結合位置に対してメタ位)または4位(Nの結合位置に対してパラ位)であることが好ましい。

【0045】 R_{11} ～ R_{14} で表されるアルキル基としては、直鎖状でも分岐を有するものであってもよく、炭素数1～10のものが好ましく、置換基を有していてもよい。この場合の置換基としてはアリール基と同様のものが挙げられる。

【0046】 R_{11} ～ R_{14} で表されるアルキル基としては、メチル基、エチル基、(n-, i-)プロピル基、(n-, i-, s-, t-)ブチル基等が挙げられる。

【0047】 R_{11} ～ R_{14} で表されるアルコキシ基としては、アルキル部分の炭素数1～6のものが好ましく、具体的にはメトキシ基、エトキシ基、t-ブトキシ基等が挙げられる。アルコキシ基はさらに置換されていてもよい。

【0048】 $R_{11} \sim R_{14}$ で表されるアリールオキシ基としては、フェノキシ基、4-メチルフェノキシ基、4-(α -ナフチル)フェノキシ基等が挙げられる。

【0049】 $R_{11} \sim R_{14}$ で表されるアミノ基としては、無置換でも置換基を有するものであってもよいが、置換基を有するものが好ましく、具体的にはジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基、ジビフェニルアミノ基、 N -フェニル- N -トリルアミノ基、 N -フェニル- N -ナフチルアミノ基、 N -フェニル- N -ビフェニルアミノ基、 N -フェニル- N -アントリルアミノ基、 N -フェニル- N -ピレニルアミノ基、ジナフチルアミノ基、ジアントリルアミノ基、ジピレニルアミノ基等が挙げられる。

【0050】 $R_{11} \sim R_{14}$ で表されるハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子等が挙げられる。

【0051】 $r_{11} \sim r_{14}$ はそれぞれ0～5の整数であり、 $r_{11} \sim r_{14}$ は、式(2)～(4)のいずれにおいても0であることが好ましい。

【0052】なお、 $r_{11} \sim r_{14}$ が各々2以上の整数であるとき、各 $R_{11} \sim R_{14}$ 同士は同一でも異なるものであってもよい。

【0053】式(2)～(4)において、 R_5 、 R_6 で表されるアルキル基、アルコキシ基、アミノ基、ハロゲン原子としては $R_{11} \sim R_{14}$ のところで挙げたものと同様のものが挙げられる。

【0054】 r_5 、 r_6 は、ともに0であることが好ましく、2つのアリールアミノ基を連結するビフェニレン基は無置換のものが好ましい。

【0055】式(2)～(4)において、 $R_7 \sim R_{10}$ はそれぞれアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。これらの具体例としては $R_{11} \sim R_{14}$ のところで挙げたものと同様のものを挙げることができる。

【0056】 $r_7 \sim r_{10}$ はそれぞれ0～4の整数であり、 $r_7 \sim r_{10}$ は0であることが好ましい。

【0057】式(5)についてさらに説明すると、式(5)において、 Ar_4 および Ar_5 はそれぞれジアリールアミノアリール基を表し、これらはそれぞれ同一でも異なるものであってもよい。ジアリールアミノアリール基としては、ジアリールアミノフェニル基が好まし

く、具体的にはジフェニルアミノフェニル基、ビス(ビフェニル)アミノフェニル基、ビフェニルフェニルアミノフェニル基、ジトリルアミノフェニル基、フェニルトリルアミノフェニル基、ナフチルフェニルアミノフェニル基、ジナフチルアミノフェニル基、フェニルピレニルアミノフェニル基等が挙げられる。

【0058】式(5)中の R_{15} および R_{16} は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、 R_{15} と R_{16} とはそれぞれ同一でも異なるものであってもよい。これらの具体例としては式(2)～(4)の $R_{11} \sim R_{14}$ のところで挙げたものと同様のものを挙げることができる。

【0059】 r_{15} 、 r_{16} は、0～4の整数であるが、 r_{15} 、 r_{16} は0であることが好ましい。

【0060】式(5)中の R_{17} 、 R_{18} は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、 R_{17} と R_{18} とはそれぞれ同一でも異なるものであってもよい。これらの具体例としては $R_{11} \sim R_{14}$ のところで挙げたものと同様のものを挙げることができる。

【0061】 r_{17} 、 r_{18} は、0～5の整数であるが、 r_{17} 、 r_{18} は0であることが好ましい。

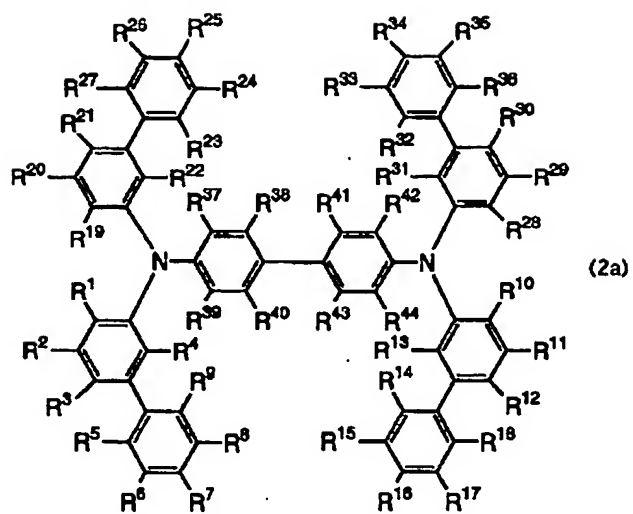
【0062】なお、式(5)において、 r_{15} 、 r_{16} が2以上の整数であるとき、 R_{15} 同士、 R_{16} 同士は各々同一でも異なるものであってもよく、 r_{17} 、 r_{18} が2以上の整数であるとき、 R_{17} 同士、 R_{18} 同士、 R_{19} 同士は各々同一でも異なるものであってもよい。

【0063】式(5)において、 R_5 、 R_6 、 r_5 および r_6 は式(2)～(4)のものと同義であり、 $r_5 = r_6 = 0$ であることが好ましい。

【0064】以下に、テトラアリーレンジアミン誘導体の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、具体例は一般式(2a)～(5a)で示し、これらの式中の R^1 等の組合せで示している。この表示において、 $Ar_1 \sim Ar_6$ を除いて、すべてHのときはHで示しており、置換基が存在するときは置換基のみを示すものとし、他のものはHであることを意味している。

【0065】

【化6】



【0066】

【化7】

【0067】

【化8】

| 化合物 No. | $R^1 \sim R^4$ | $R^5 \sim R^6$ | $R^{10} \sim R^{13}$ | $R^{14} \sim R^{16}$ | $R^{19} \sim R^{22}$ | $R^{23} \sim R^{27}$ | $R^{30} \sim R^{31}$ | $R^{32} \sim R^{36}$ | $R^{37} \sim R^{44}$ |
|------------|----------------|-------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 2-1 | H | H | H | H | H | H | H | H | H |
| 2-2 | H | $R^5=CH_3$ | H | $R^{17}=CH_3$ | H | $R^{20}=CH_3$ | H | $R^{35}=CH_3$ | H |
| 2-3 | H | $R^7=CH_3$ | H | $R^{16}=CH_3$ | H | $R^{25}=CH_3$ | H | $R^{34}=CH_3$ | H |
| 2-4 | H | $R^7=t-C_4H_9$ | H | $R^{16}=t-C_4H_9$ | H | $R^{25}=t-C_4H_9$ | H | $R^{34}=t-C_4H_9$ | H |
| 2-5 | H | $R^7=OCH_3$ | H | $R^{16}=OCH_3$ | H | $R^{25}=OCH_3$ | H | $R^{34}=OCH_3$ | H |
| 2-6 | H | $R^7=Ph$ | H | $R^{16}=Ph$ | H | $R^{25}=Ph$ | H | $R^{34}=Ph$ | H |
| 2-7 | H | $R^7=OCH_3$ | H | $R^{16}=OCH_3$ | H | $R^{25}=OCH_3$ | H | $R^{34}=OCH_3$ | H |
| 2-8 | H | $R^7=OPh$ | H | $R^{16}=OPh$ | H | $R^{25}=OPh$ | H | $R^{34}=OPh$ | H |
| 2-9 | H | $R^7=N(C_2H_5)_2$ | H | $R^{16}=N(C_2H_5)_2$ | H | $R^{25}=N(C_2H_5)_2$ | H | $R^{34}=N(C_2H_5)_2$ | H |
| 2-10 | H | $R^7=N(Ph)_2$ | H | $R^{16}=N(Ph)_2$ | H | $R^{25}=N(Ph)_2$ | H | $R^{34}=N(Ph)_2$ | H |
| 2-11 | H | $R^7=Cl$ | H | $R^{16}=Cl$ | H | $R^{25}=Cl$ | H | $R^{34}=Cl$ | H |
| 2-12 | $R^2=CH_3$ | H | $R^{11}=CH_3$ | H | $R^{20}=CH_3$ | H | $R^{30}=CH_3$ | H | H |














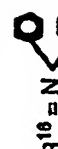

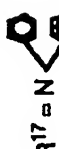
| 化合物 No. | $R^1 \sim R^4$ | $R^5 \sim R^6$ | $R^{10} \sim R^{13}$ | $R^{14} \sim R^{16}$ | $R^{19} \sim R^{22}$ | $R^{23} \sim R^{27}$ | $R^{28} \sim R^{31}$ | $R^{32} \sim R^{35}$ | $R^{36} \sim R^{39}$ |
|------------|---------------------|--------------------|------------------------|----------------------|------------------------|--------------------------|------------------------|--------------------------|-------------------------------|
| 2-13 | $R^1 = OCH_3$ | H | $R^{11} = OCH_3$ | H | $R^{20} = OCH_3$ | H | $R^{29} = OCH_3$ | H | H |
| 2-14 | $R^1 = Ph$ | H | $R^{11} = Ph$ | H | $R^{20} = Ph$ | H | $R^{29} = Ph$ | H | H |
| 2-15 | $R^1 = OPh$ | H | $R^{11} = OPh$ | H | $R^{20} = OPh$ | H | $R^{29} = OPh$ | H | H |
| 2-16 | $R^1 = N(C_6H_5)_2$ | H | $R^{11} = N(C_6H_5)_2$ | H | $R^{20} = N(C_6H_5)_2$ | H | $R^{29} = N(C_6H_5)_2$ | H | H |
| 2-17 | $R^1 = Cl$ | H | $R^{11} = Cl$ | H | $R^{20} = Cl$ | H | $R^{29} = Cl$ | H | H |
| 2-18 | H | H | H | H | H | H | H | H | $R^{37} = R^{42} = CH_3$ |
| 2-19 | H | H | H | H | H | H | H | H | $R^{38} = R^{43} = OCH_3$ |
| 2-20 | H | H | H | H | H | H | H | H | $R^{39} = R^{44} = N(CH_3)_2$ |
| 2-21 | H | H | H | H | H | H | H | H | $R^{40} = R^{45} = Cl$ |
| 2-22 | H | H | H | H | H | H | H | H | $R^{41} = R^{46} = CH_3$ |
| 2-23 | $R^1 = Ph$ | $R^7 = Ph$ | $R^{11} = Ph$ | $R^{16} = Ph$ | $R^{20} = Ph$ | $R^{23} = Ph$ | $R^{28} = Ph$ | $R^{34} = Ph$ | H |
| 2-24 | $R^1 = N(Ph)_2$ | H | $R^{11} = Ph$ | H | $R^{20} = Ph$ | H | $R^{29} = Ph$ | H | H |
| 2-25 | H | $R^7 = CH_3$ | H | $R^{16} = CH_3$ | H | $R^{20} = CH_3$ | H | $R^{34} = CH_3$ | H |
| 2-26 | H | $R^7 = R^8 = CH_3$ | H | H | H | $R^{23} = R^{26} = CH_3$ | H | H | H |
| 2-27 | H | $R^7 = R^8 = CH_3$ | H | H | H | H | H | $R^{34} = R^{36} = CH_3$ | H |

| 化合物 No. | $R^1 \sim R^4$ | $R^5 \sim R^8$ | $R^{10} \sim R^{13}$ | $R^{14} \sim R^{17}$ | $R^{19} \sim R^{22}$ | $R^{24} \sim R^{27}$ | $R^{29} \sim R^{32}$ | $R^{34} \sim R^{37}$ |
|------------|----------------|-----------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 2-28 | H | $R^5 = N(Ph)_2$ | H | $R^{14} = N(Ph)_2$ | H | H | H | H |
| 2-29 | H | $R^5 = N(Ph)_2$ | H | $R^{14} = N(Ph)_2$ | H | H | H | H |
| 2-30 | H | $R^5 = N(Ph)_2$ | H | $R^{14} = N(Ph)_2$ | H | H | H | H |
| 2-31 | H | $R^5 = N(Ph)_2$ | H | $R^{14} = N(Ph)_2$ | H | H | H | H |
| 2-32 | H | $R^5 = N(Ph)_2$ | H | $R^{14} = N(Ph)_2$ | H | H | H | H |
| 2-33 | H | $R^5 = Ph$ | H | $R^{14} = Ph$ | H | $R^{24} = Ph$ | $R^{29} = Ph$ | H |
| 2-34 | H | $R^5 = N(Ph)_2$ | H | H | H | $R^{24} = N(Ph)_2$ | H | H |
| 2-35 | H | $R^5 = N(Ph)_2$ | H | H | H | $R^{24} = N(Ph)_2$ | H | H |

2/9/2985









(13)

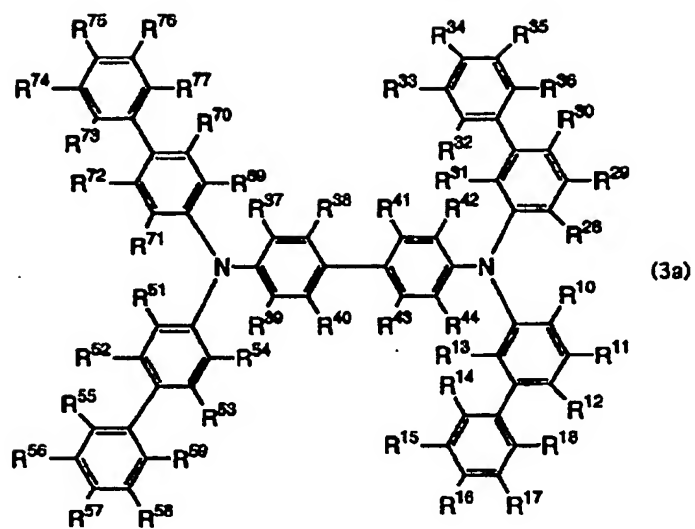
特開平10-233288

| 化合物No. | R ¹ ~R ⁴ | R ⁵ ~R ⁸ | R ¹⁰ ~R ¹³ | R ¹⁴ ~R ¹⁸ | R ¹⁹ ~R ²² | R ²³ ~R ²⁷ | R ²⁸ ~R ³¹ | R ³² ~R ³⁶ | R ³⁷ ~R ⁴⁴ |
|--------|--------------------------------|---|----------------------------------|---|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| 2-36 | H | R ⁷ =N() ₂ | H | R ¹⁶ =N() ₂ | H | H | H | H | H |
| 2-37 | H | R ⁶ =N() ₂ | H | R ¹⁷ =N() ₂ | H | H | H | H | H |
| 2-38 | H | R ⁷ =N() | H | R ¹⁶ =N() | H | H | H | H | H |
| 2-39 | H | R ⁶ =N() | H | R ¹⁷ =N() | H | H | H | H | H |
| 2-40 | H | R ⁷ =N() | H | R ¹⁶ =N() | H | H | H | H | H |
| 2-41 | H | R ⁶ =N() | H | R ¹⁷ =N() | H | H | H | H | H |
| 2-42 | H | R ⁷ =N() | H | R ¹⁶ =N() | H | H | H | H | H |
| 2-43 | H | R ⁶ =N() | H | R ¹⁷ =N() | H | H | H | H | H |

[0070]

[化11]

| 化合物No. | $R^1 \sim R^4$ | $R^5 \sim R^9$ | $R^{10} \sim R^{13}$ | $R^{14} \sim R^{18}$ | $R^{19} \sim R^{22}$ | $R^{23} \sim R^{27}$ | $R^{28} \sim R^{31}$ | $R^{32} \sim R^{36}$ | $R^{37} \sim R^{44}$ |
|--------|----------------|--|----------------------|---|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 2-44 | H |  | H |  | H | H | H | H | H |
| 2-45 | H |  | H |  | H | H | H | H | H |
| 2-46 | H |  | H |  | H | H | H | H | H |
| 2-47 | H |  | H |  | H | H | H | H | H |



【0072】

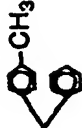















【化13】

| 化合物 No. | $R^{51} \sim R^{54}$ | $R^{55} \sim R^{59}$ | $R^{10} \sim R^{13}$ | $R^{14} \sim R^{16}$ | $R^{60} \sim R^{73}$ | $R^{74} \sim R^{77}$ | $R^{78} \sim R^{81}$ | $R^{82} \sim R^{86}$ | $R^{87} \sim R^{88}$ |
|------------|----------------------|------------------------|----------------------|------------------------|----------------------|------------------------|----------------------|------------------------|----------------------|
| 3-1 | H | H | H | H | H | H | H | H | H |
| 3-2 | H | $R^{55} = CH_3$ | H | $R^{17} = CH_3$ | H | $R^{75} = CH_3$ | H | $R^{85} = CH_3$ | H |
| 3-3 | H | $R^{57} = CH_3$ | H | $R^{16} = CH_3$ | H | $R^{75} = CH_3$ | H | $R^{84} = CH_3$ | H |
| 3-4 | H | $R^{55} = t-C_4H_9$ | H | $R^{17} = t-C_4H_9$ | H | $R^{75} = t-C_4H_9$ | H | $R^{85} = t-C_4H_9$ | H |
| 3-5 | H | $R^{55} = OCH_3$ | H | $R^{17} = OCH_3$ | H | $R^{75} = OCH_3$ | H | $R^{85} = OCH_3$ | H |
| 3-6 | H | $R^{55} = OCH_3$ | H | $R^{17} = OCH_3$ | H | $R^{75} = OCH_3$ | H | $R^{85} = OCH_3$ | H |
| 3-7 | H | $R^{55} = OPh$ | H | $R^{17} = OPh$ | H | $R^{75} = OPh$ | H | $R^{85} = OPh$ | H |
| 3-8 | H | $R^{55} = N(C_2H_5)_2$ | H | $R^{17} = N(C_2H_5)_2$ | H | $R^{75} = N(C_2H_5)_2$ | H | $R^{85} = N(C_2H_5)_2$ | H |
| 3-9 | H | $R^{55} = N(Ph)_2$ | H | $R^{17} = N(Ph)_2$ | H | $R^{75} = N(Ph)_2$ | H | $R^{85} = N(Ph)_2$ | H |
| 3-10 | H | $R^{55} = Cl$ | H | $R^{17} = Cl$ | H | $R^{75} = Cl$ | H | $R^{85} = Cl$ | H |
| 3-11 | H | $R^{57} = Ph$ | H | $R^{16} = Ph$ | H | $R^{75} = Ph$ | H | $R^{84} = Ph$ | H |
| 3-12 | H | $R^{57} = CH_3$ | H | $R^{16} = CH_3$ | H | $R^{75} = CH_3$ | H | $R^{85} = CH_3$ | H |
| 3-13 | H | $R^{57} = CH_3$ | H | $R^{17} = CH_3$ | H | $R^{75} = CH_3$ | H | $R^{85} = CH_3$ | H |
| 3-14 | H | H | $R^{11} = CH_3$ | H | H | H | H | $R^{85} = CH_3$ | H |
| 3-15 | H | H | $R^{11} = OCH_3$ | H | H | H | H | $R^{85} = OCH_3$ | H |

【0073】

【化14】

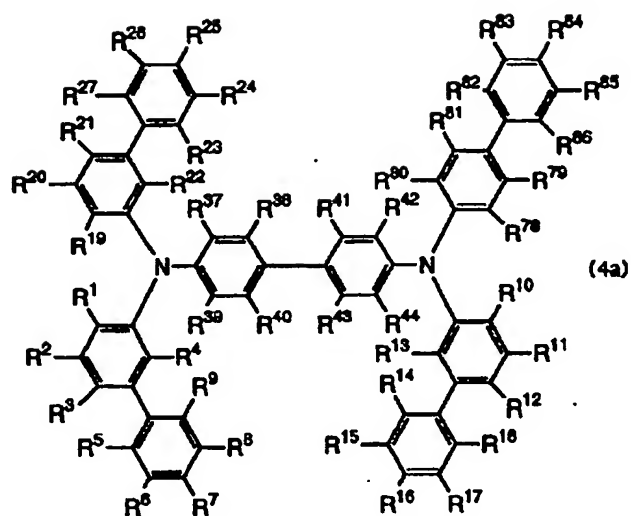
| 化合物 No. | $R^{61} \sim R^{64}$ | $R^{55} \sim R^{59}$ | $R^{10} \sim R^{13}$ | $R^{14} \sim R^{16}$ | $R^{69} \sim R^{72}$ | $R^{73} \sim R^{77}$ | $R^{28} \sim R^{31}$ | $R^{32} \sim R^{36}$ | $R^{37} \sim R^{41}$ |
|------------|----------------------|---|------------------------|----------------------|----------------------|---|------------------------|----------------------|-------------------------------|
| 3-16 | H | H | $R^{11} = Ph$ | H | H | H | $R^{30} = Ph$ | H | H |
| 3-17 | H | H | $R^{11} = OPh$ | H | H | H | $R^{30} = OPh$ | H | H |
| 3-18 | H | H | $R^{11} = N(C_2H_5)_2$ | H | H | H | $R^{30} = N(C_2H_5)_2$ | H | H |
| 3-19 | H | H | $R^{11} = Cl$ | H | H | H | $R^{30} = Cl$ | H | H |
| 3-20 | H | H | H | H | H | H | H | H | $R^{30} = R^{41} = CH_3$ |
| 3-21 | H | H | H | H | H | H | H | H | $R^{30} = R^{41} = OCH_3$ |
| 3-22 | H | H | H | H | H | H | H | H | $R^{30} = R^{41} = N(CH_3)_2$ |
| 3-23 | H | H | H | H | H | H | H | H | $R^{30} = R^{41} = Cl$ |
| 3-24 | H | $R^{57} = N(Ph)_2$ | H | H | H | $R^{76} = N(Ph)_2$ | H | H | H |
| 3-25 | H | $R^{59} = N(Ph)_2$ | H | H | H | $R^{76} = N(Ph)_2$ | H | H | H |
| 3-26 | H | $R^{57} = N(OO)_2$ | H | H | H | $R^{76} = N(OO)_2$ | H | H | H |
| 3-27 | H | $R^{59} = N(OO)_2$ | H | H | H | $R^{76} = N(OO)_2$ | H | H | H |
| 3-28 | H | $R^{57} = N\left(\text{---}\text{C}_6\text{H}_4\text{---}\text{C}_6\text{H}_4\text{---}\right)_2$ | H | H | H | $R^{76} = N\left(\text{---}\text{C}_6\text{H}_4\text{---}\text{C}_6\text{H}_4\text{---}\right)_2$ | H | H | H |
| 3-29 | H | $R^{59} = N\left(\text{---}\text{C}_6\text{H}_4\text{---}\text{C}_6\text{H}_4\text{---}\right)_2$ | H | H | H | $R^{76} = N\left(\text{---}\text{C}_6\text{H}_4\text{---}\text{C}_6\text{H}_4\text{---}\right)_2$ | H | H | H |

| 化合物 No. | $R^{51} \sim R^{64}$ | $R^{55} \sim R^{59}$ | $R^{10} \sim R^{13}$ | $R^{14} \sim R^{16}$ | $R^{69} \sim R^{72}$ | $R^{73} \sim R^{77}$ | $R^{80} \sim R^{81}$ | $R^{82} \sim R^{86}$ | $R^{87} \sim R^{94}$ |
|------------|----------------------|--|----------------------|----------------------|----------------------|--|----------------------|----------------------|----------------------|
| 3-30 | H | $R^{57} = N$  | H | H | H | $R^{76} = N$  | H | H | H |
| 3-31 | H | $R^{58} = N$  | H | H | H | $R^{76} = N$  | H | H | H |
| 3-32 | H | $R^{57} = N$  | H | H | H | $R^{75} = N$  | H | H | H |
| 3-33 | H | $R^{58} = N$  | H | H | H | $R^{76} = N$  | H | H | H |
| 3-34 | H | $R^{57} = N$  | H | H | H | $R^{75} = N$  | H | H | H |
| 3-35 | H | $R^{58} = N$  | H | H | H | $R^{76} = N$  | H | H | H |
| 3-36 | H | $R^{57} = N$  | H | H | H | $R^{76} = N$  | H | H | H |
| 3-37 | H | $R^{58} = N$  | H | H | H | $R^{78} = N$  | H | H | H |

【化16】

【0075】

| 化合物 No. | $R^{51} \sim R^{54}$ | $R^{55} \sim R^{59}$ | $R^{60} \sim R^{63}$ | $R^{64} \sim R^{67}$ | $R^{68} \sim R^{71}$ | $R^{72} \sim R^{75}$ | $R^{76} \sim R^{79}$ | $R^{80} \sim R^{83}$ | $R^{84} \sim R^{87}$ |
|------------|----------------------|--|----------------------|----------------------|--|----------------------|--|----------------------|----------------------|
| 3-38 | H | $R^{55} = CH_3$ | H | H | $R^{64} = CH_3$ | H | $R^{72} = CH_3$ | H | H |
| 3-39 | H | $R^{55} = CH_3$ | H | H | $R^{64} = CH_3$ | H | $R^{72} = CH_3$ | H | H |
| 3-40 | H | $R^{55} = OCH_3$ | H | H | $R^{64} = OCH_3$ | H | $R^{72} = OCH_3$ | H | H |
| 3-41 | H | $R^{55} = N \left(\text{—} \bigcirc \text{—} \right)_2$ | H | H | $R^{64} = N \left(\text{—} \bigcirc \text{—} \right)_2$ | H | $R^{72} = N \left(\text{—} \bigcirc \text{—} \right)_2$ | H | H |
| 3-42 | H | $R^{55} = N \left(\text{—} \bigcirc \text{—} \right)_2$ | H | H | $R^{64} = N \left(\text{—} \bigcirc \text{—} \right)_2$ | H | $R^{72} = N \left(\text{—} \bigcirc \text{—} \right)_2$ | H | H |
| 3-43 | H | $R^{55} = N \left(\text{—} \bigcirc \text{—} \right)_2$ | H | H | $R^{64} = N \left(\text{—} \bigcirc \text{—} \right)_2$ | H | $R^{72} = N \left(\text{—} \bigcirc \text{—} \right)_2$ | H | H |
| 3-44 | H | $R^{55} = N(CH_3)_2$ | H | H | $R^{64} = N(CH_3)_2$ | H | $R^{72} = N(CH_3)_2$ | H | H |
| 3-45 | H | H | H | $R^{64} = Ph$ | H | H | $R^{72} = Ph$ | $R^{80} = Ph$ | H |



(4a)

【0077】

【化18】

[0078]

| 化合物 No. | $R^1 \sim R^4$ | $R^5 \sim R^8$ | $R^{10} \sim R^{13}$ | $R^{14} \sim R^{16}$ | $R^{19} \sim R^{22}$ | $R^{23} \sim R^{27}$ | $R^{28} \sim R^{31}$ | $R^{32} \sim R^{36}$ | $R^{37} \sim R^{44}$ |
|------------|----------------|-----------------------------------|----------------------|--------------------------------------|----------------------|--------------------------------------|----------------------|--------------------------------------|----------------------|
| 4-1 | H | H | H | H | H | H | H | H | H |
| 4-2 | H | $R^5 = CH_3$ | H | $R^{17} = CH_3$ | H | $R^{26} = CH_3$ | H | $R^{35} = CH_3$ | H |
| 4-3 | H | $R^5 = CH_3$ | H | $R^{16} = CH_3$ | H | $R^{25} = CH_3$ | H | $R^{34} = CH_3$ | H |
| 4-4 | H | $R^5 = t-C_4H_9$ | H | $R^{17} = t-C_4H_9$ | H | $R^{26} = t-C_4H_9$ | H | $R^{35} = t-C_4H_9$ | H |
| 4-5 | H | $R^5 = OCH_3$ | H | $R^{17} = OCH_3$ | H | $R^{26} = OCH_3$ | H | $R^{35} = OCH_3$ | H |
| 4-6 | H | $R^5 = \text{C}_6\text{H}_5-CH_3$ | H | $R^{17} = \text{C}_6\text{H}_5-CH_3$ | H | $R^{26} = \text{C}_6\text{H}_5-CH_3$ | H | $R^{35} = \text{C}_6\text{H}_5-CH_3$ | H |
| 4-7 | H | $R^5 = OPh$ | H | $R^{17} = OPh$ | H | $R^{26} = OPh$ | H | $R^{35} = OPh$ | H |
| 4-8 | H | $R^5 = N(C_2H_5)_2$ | H | $R^{17} = N(C_2H_5)_2$ | H | $R^{26} = N(C_2H_5)_2$ | H | $R^{35} = N(C_2H_5)_2$ | H |
| 4-9 | H | $R^5 = N(Ph)_2$ | H | $R^{17} = N(Ph)_2$ | H | $R^{26} = N(Ph)_2$ | H | $R^{35} = N(Ph)_2$ | H |
| 4-10 | H | $R^5 = Cl$ | H | $R^{17} = Cl$ | H | $R^{26} = Cl$ | H | $R^{35} = Cl$ | H |
| 4-11 | H | $R^5 = Ph$ | H | $R^{16} = Ph$ | H | $R^{25} = Ph$ | H | $R^{34} = Ph$ | H |







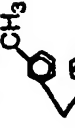

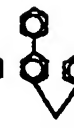







[化19]

| 化合物 No. | $R^1 \sim R^4$ | $R^5 \sim R^8$ | $R^9 \sim R^{10}$ | $R^{11} \sim R^{12}$ | $R^{13} \sim R^{14}$ | $R^{15} \sim R^{16}$ | $R^{17} \sim R^{18}$ | $R^{19} \sim R^{20}$ | $R^{21} \sim R^{22}$ | $R^{23} \sim R^{24}$ | $R^{25} \sim R^{26}$ | $R^{27} \sim R^{28}$ | $R^{29} \sim R^{30}$ | $R^{31} \sim R^{32}$ | $R^{33} \sim R^{34}$ | $R^{35} \sim R^{36}$ | $R^{37} \sim R^{38}$ | $R^{39} \sim R^{40}$ | $R^{41} \sim R^{42}$ | $R^{43} \sim R^{44}$ |
|------------|------------------------|----------------|------------------------|----------------------|------------------------|----------------------|---------------------------|----------------------|---------------------------|----------------------|---------------------------|----------------------|---------------------------|----------------------|---------------------------|----------------------|---------------------------|----------------------|---------------------------|----------------------|
| 4-12 | $R^1 \sim CH_3$ | H | $R^5 \sim CH_3$ | H | $R^9 \sim CH_3$ | H | $R^{13} \sim CH_3$ | H | $R^{17} \sim CH_3$ | H | $R^{21} \sim CH_3$ | H | $R^{25} \sim CH_3$ | H | $R^{29} \sim CH_3$ | H | $R^{33} \sim CH_3$ | H | $R^{37} \sim CH_3$ | H |
| 4-13 | $R^1 \sim OCH_3$ | H | $R^5 \sim OCH_3$ | H | $R^9 \sim OCH_3$ | H | $R^{13} \sim OCH_3$ | H | $R^{17} \sim OCH_3$ | H | $R^{21} \sim OCH_3$ | H | $R^{25} \sim OCH_3$ | H | $R^{29} \sim OCH_3$ | H | $R^{33} \sim OCH_3$ | H | $R^{37} \sim OCH_3$ | H |
| 4-14 | $R^1 \sim Ph$ | H | $R^5 \sim Ph$ | H | $R^9 \sim Ph$ | H | $R^{13} \sim Ph$ | H | $R^{17} \sim Ph$ | H | $R^{21} \sim Ph$ | H | $R^{25} \sim Ph$ | H | $R^{29} \sim Ph$ | H | $R^{33} \sim Ph$ | H | $R^{37} \sim Ph$ | H |
| 4-15 | $R^1 \sim OPh$ | H | $R^5 \sim OPh$ | H | $R^9 \sim OPh$ | H | $R^{13} \sim OPh$ | H | $R^{17} \sim OPh$ | H | $R^{21} \sim OPh$ | H | $R^{25} \sim OPh$ | H | $R^{29} \sim OPh$ | H | $R^{33} \sim OPh$ | H | $R^{37} \sim OPh$ | H |
| 4-16 | $R^1 \sim N(C_6H_5)_2$ | H | $R^5 \sim N(C_6H_5)_2$ | H | $R^9 \sim N(C_6H_5)_2$ | H | $R^{13} \sim N(C_6H_5)_2$ | H | $R^{17} \sim N(C_6H_5)_2$ | H | $R^{21} \sim N(C_6H_5)_2$ | H | $R^{25} \sim N(C_6H_5)_2$ | H | $R^{29} \sim N(C_6H_5)_2$ | H | $R^{33} \sim N(C_6H_5)_2$ | H | $R^{37} \sim N(C_6H_5)_2$ | H |
| 4-17 | $R^1 \sim Cl$ | H | $R^5 \sim Cl$ | H | $R^9 \sim Cl$ | H | $R^{13} \sim Cl$ | H | $R^{17} \sim Cl$ | H | $R^{21} \sim Cl$ | H | $R^{25} \sim Cl$ | H | $R^{29} \sim Cl$ | H | $R^{33} \sim Cl$ | H | $R^{37} \sim Cl$ | H |
| 4-18 | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H |
| 4-19 | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H |
| 4-20 | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H |
| 4-21 | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H |

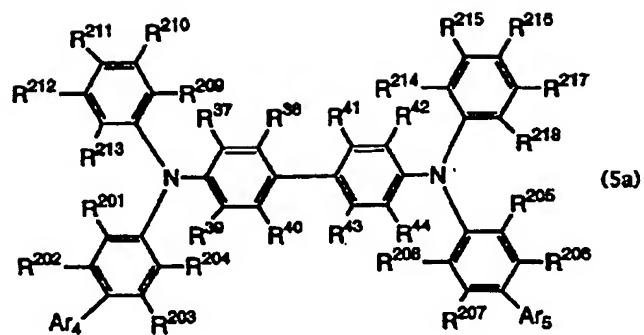
[0080]

| 化合物 No. | $R^1 \sim R^4$ | $R^5 \sim R^8$ | $R^{10} \sim R^{13}$ | $R^{14} \sim R^{16}$ | $R^{19} \sim R^{22}$ | $R^{23} \sim R^{27}$ | $R^{28} \sim R^{31}$ | $R^{32} \sim R^{36}$ | $R^{37} \sim R^{44}$ |
|------------|----------------|----------------|----------------------|----------------------|----------------------|--|----------------------|--|----------------------|
| 4-22 | H | $R^{50}CH_3$ | H | $R^{17}CH_3$ | H | $R^{25}CH_3$ | H | $R^{34}CH_3$ | H |
| 4-23 | H | $R^{50}CH_3$ | H | $R^{16}CH_3$ | H | $R^{25}CH_3$ | H | $R^{34}CH_3$ | H |
| 4-24 | H | H | H | H | H | $R^{25}N(Ph)_2$ | H | $R^{34}N(Ph)_2$ | H |
| 4-25 | H | H | H | H | H | $R^{25}N(Ph)_2$ | H | $R^{34}N(Ph)_2$ | H |
| 4-26 | H | H | H | H | H | $R^{25} = N \left(\text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \right)_2$ | H | $R^{34} = N \left(\text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \right)_2$ | H |
| 4-27 | H | H | H | H | H | $R^{26} = N \left(\text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \right)_2$ | H | $R^{33} = N \left(\text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \right)_2$ | H |
| 4-28 | H | H | H | H | H | $R^{25} = N \left(\text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \right)_2$ | H | $R^{34} = N \left(\text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \right)_2$ | H |
| 4-29 | H | H | H | H | H | $R^{26} = N \left(\text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \right)_2$ | H | $R^{33} = N \left(\text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \right)_2$ | H |

[化21]

| 化合物 No. | $R^1 \sim R^4$ | $R^5 \sim R^8$ | $R^9 \sim R^{12}$ | $R^{13} \sim R^{16}$ | $R^{17} \sim R^{20}$ | $R^{21} \sim R^{24}$ | $R^{25} \sim R^{28}$ |
|------------|----------------|----------------|-------------------|----------------------|---|---|----------------------|
| 4-30 | H | H | H | H | $R^{25} = N$  | $R^{26} = N$  | H |
| 4-31 | H | H | H | H | $R^{26} = N$  | $R^{27} = N$  | H |
| 4-32 | H | H | H | H | $R^{25} = N$  | $R^{26} = N$  | H |
| 4-33 | H | H | H | H | $R^{26} = N$  | $R^{27} = N$  | H |
| 4-34 | H | H | H | H | $R^{25} = N$  | $R^{26} = N$  | H |
| 4-35 | H | H | H | H | $R^{26} = N$  | $R^{27} = N$  | H |
| 4-36 | H | H | H | H | $R^{25} = N$  | $R^{26} = N$  | H |
| 4-37 | H | H | H | H | $R^{26} = N$  | $R^{27} = N$  | H |

| 化合物 No. | $R^1 \sim R^4$ | $R^5 \sim R^8$ | $R^{10} \sim R^{13}$ | $R^{14} \sim R^{16}$ | $R^{19} \sim R^{22}$ | $R^{23} \sim R^{27}$ | $R^{29} \sim R^{31}$ | $R^{32} \sim R^{36}$ | $R^{37} \sim R^{44}$ |
|------------|----------------|-----------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|---|----------------------|
| 4-38 | H | H | H | H | H | H | H | $R^{34} = CH_3$ | H |
| 4-39 | H | H | H | H | H | H | H | $R^{32} = CH_3$ | H |
| 4-40 | H | H | H | H | H | H | H | $R^{34} = Ph$ | H |
| 4-41 | H | H | H | H | H | H | H | $R^{34} = N(Ph)_2$ | H |
| 4-42 | H | H | H | H | H | H | H | $R^{34} = OPh$ | H |
| 4-43 | H | H | H | H | H | H | H | $R^{34} = OCH_3$ | H |
| 4-44 | H | H | H | H | H | H | H | $R^{34} = N \left(\text{---} \right)_2$ | H |
| 4-45 | H | H | H | H | H | H | H | $R^{34} = N \left(\text{---} \right) Ph$ | H |
| 4-46 | H | H | H | H | H | H | H | $R^{34} = N \left(\text{---} \right) Ph$ | H |
| 4-47 | H | H | H | H | H | H | H | $R^{34} = N(CH_3)_2$ | H |
| 4-48 | H | $R^6 = Ph$ | H | $R^{10} = Ph$ | H | $R^{24} = Ph$ | H | H | H |
| 4-49 | H | $R^6 = N(Ph)_2$ | H | $R^{10} = N(Ph)_2$ | H | $R^{24} = N(Ph)_2$ | H | H | H |
| 4-50 | H | $R^6 = CH_3$ | H | $R^{10} = CH_3$ | H | $R^{24} = CH_3$ | H | H | H |
| 4-51 | H | $R^7 = CH_3$ | H | $R^{10} = CH_3$ | H | $R^{24} = CH_3$ | H | H | H |
| 4-52 | H | $R^7 = N(Ph)_2$ | H | $R^{10} = N(Ph)_2$ | H | $R^{24} = N(Ph)_2$ | H | H | H |



【0083】

【化24】

【0084】

【化25】

| 化合物 No. | A ₁ | A ₂ | R ²⁰¹ ~R ²⁰⁴ | R ²⁰⁵ ~R ²⁰⁸ | R ²⁰⁹ ~R ²¹² | R ²¹³ ~R ²¹⁶ | R ²¹⁷ ~R ²²⁰ |
|------------|----------------|----------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| 5-1 | | | H | H | H | H | H |
| 5-2 | | | H | H | H | H | H |
| 5-3 | | | H | H | H | H | H |
| 5-4 | | | H | H | H | H | H |
| 5-5 | | | H | H | H | H | H |
| 5-6 | | | H | H | H | H | H |
| 5-7 | | | H | H | H | H | H |
| 5-8 | | | H | H | H | H | H |

| 化合物 No. | Ar ₄ | Ar ₅ | R ²⁰¹ ~R ²⁰⁴ | R ²⁰⁵ ~R ²⁰⁸ | R ²⁰⁹ ~R ²¹² | R ²¹³ ~R ²¹⁶ | R ²¹⁷ ~R ²²⁰ |
|------------|-----------------|-----------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| 5-9 | | | H | H | H | H | H |
| 5-10 | | | H | H | H | H | H |
| 5-11 | | | H | H | H | H | H |
| 5-12 | | | H | H | H | H | H |
| 5-13 | | | H | H | H | H | H |

| 化合物 No. | Ar ₄ | Ar ₅ | R ²⁰¹ ~R ²⁰⁴ | R ²⁰⁵ ~R ²⁰⁸ | R ²⁰⁹ ~R ²¹² | R ²¹³ ~R ²¹⁶ | R ²¹⁷ ~R ²²⁰ |
|------------|-----------------|-----------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|---|
| 5-14 | | | H | H | H | H | H |
| 5-15 | | | H | H | H | H | R ²¹⁷ -R ²¹⁸ -CH ₃ |
| 5-16 | | | H | H | H | H | R ²¹⁷ -R ²¹⁸ -CH ₃ |
| 5-17 | | | H | H | R ²¹¹ -Ph | R ²¹³ -Ph | H |
| 5-18 | | | H | H | R ²¹¹ -Ph | R ²¹³ -Ph | H |
| 5-19 | | | H | H | R ²¹¹ -Ph | R ²¹³ -Ph | H |

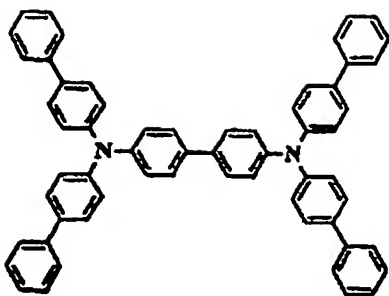
【0086】また、以下の化合物も好ましいものとして挙げられる。

【0087】

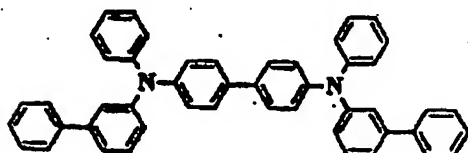
【化27】

【0088】
【化28】

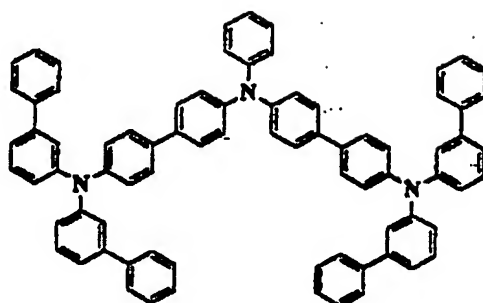
6-1



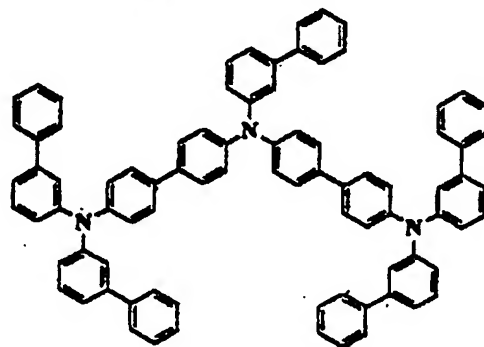
6-2



6-3



6-4



【0089】これらの化合物はEP06509551A（対応特願平7-43564号）等に記載の方法で合成することができる。

【0090】これらの化合物は、1000～2000程度の分子量をもち、融点は200～400℃程度、ガラス転移温度は130～200℃程度である。このため、通常の真空蒸着等により透明で室温以上でも安定なアモルファス状態を形成し、平滑で良好な膜として得られ、しかもそれが長期間に渡って維持される。また、バインダー樹脂を用いることなく、それ自体で薄膜化することができる。

【0091】これらのテトラアリーレンジアミン誘導体は1種のみを用いても2種以上を併用してもよい。

【0092】本発明において、ホール注入電極上にキノリノラト金属錯体の層を介して設けられるテトラアリーレンジアミン誘導体を含有する層は、ホール注入および/または輸送性の層、あるいは電子注入輸送性化合物との混合層とした発光層であることが好ましい。

【0093】テトラアリーレンジアミン誘導体を含有する層がホール注入および/または輸送性の層（すなわちホール注入層、ホール輸送層、ホール注入輸送層）であるとき、この層上には発光層を設けることが好ましく、さらにこの上に電子注入および/または輸送性の層（すなわち電子輸送層、電子注入層、電子注入輸送層）を設けた構成とすればよい。また、発光層に電子注入性の蛍光物質を用いることにより、電子注入および/または輸送性の層を兼ねた発光層としてもよく、このような構成は本発明において好ましいものである。このような電子注入および/または輸送性の層を兼ねた発光層に用いる蛍光物質としてはキノリノラト金属錯体、なかでもアルミニウム錯体、特にトリス（8-キノリノラト）アルミニウムを用いることが好ましい。

【0094】また、テトラアリーレンジアミン誘導体を含有する層を混合層タイプの発光層とするときは、電子注入輸送性化合物としてキノリノラト金属錯体、なかでもアルミニウム錯体、特にトリス（8-キノリノラト）

アルミニウムを用いることが好ましい。この場合の混合比は、一般に、ホール注入輸送性化合物／電子注入輸送性化合物の重量比が、 $10/90 \sim 90/10$ 、さらには $20/80 \sim 80/20$ 、特に $30/70 \sim 70/30$ 程度となるようにすることが好ましい。そしてこの混合層上には電子注入および／または輸送性の層を設けることが好ましく、このような層には電子注入輸送性化合物としてキノリノラト金属錯体、中でもアルミニウム錯体、特にトリス（８－キノリノラト）アルミニウムを用いることが好ましい。

【0095】上記構成において、電子注入輸送性化合物を含有する層上には、通常電子注入電極が設けられるが、電子注入電極には、仕事関数の小さい材料、好ましくは仕事関数が4eV以下の金属、合金または金属間化合物から構成される。仕事関数が4eVを超えると、電子の注入効率が低下し、ひいては発光効率も低下してくる。仕事関数が4eV以下の電子注入電極膜の構成金属としては、例えば例えば、Li、Na、K等のアルカリ金属、Mg、Ca、Sr、Ba等のアルカリ土類金属、La、Ce等の希土類金属や、Al、In、Ag、Sn、Zn、Zr等が挙げられる。仕事関数が4eV以下の膜の構成合金としては、例えばAg・Mg（Ag：1～20at%）、Al・Li（Li：0.5～12at%）、In・Mg（Mg：50～80at%）、Al・Ca（Ca：5～20at%）等が挙げられる。これらは単独で、あるいは2種以上の組み合わせとして存在してもよく、これらを2種以上組み合わせた場合の混合比は任意である。

【0096】また、電子注入電極は結晶粒が細かいことが好ましく、特に、アモルファス状態であることが好ましい。電子注入電極の厚さは、電子注入を十分行える一定以上の厚さとすればよく、1nm以上、好ましくは3nm以上とすればよい。また、その上限値には特に制限はないが、通常膜厚は3～1000nm、より好ましくは10～1000nm、特に10～500nm程度とすればよい。

【0097】電子注入電極上、つまり有機層と反対側に補助電極層を設けてもよい。この補助電極は、電子注入電極の膜抵抗が高い場合、あるいは最低限電子注入機能を有する程度の膜厚とした場合等にはこれを補うため、また、単純マトリクスの配線電極として用いた場合、電圧降下が少なく、輝度ムラが防止でき、さらに、TFT等を用いたアクティブマトリクスタイプのディスプレイに応用した場合、高速化が可能である。

【0098】補助電極を配線電極として機能させる場合、好ましい比抵抗としては $500 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 以下、より好ましくは $50 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 、特に $30 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 以下、さらには $10 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 以下である。その下限値としては特に制限されるものではないが、Alの比抵抗である3～4 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 程度が挙げられる。このような比抵抗を有する補助電極としては、AlまたはAlおよび遷移金属の合金が好ましく挙げられる。

【0099】補助電極の厚さは、電子注入効率を確保し、水分や酸素あるいは有機溶媒の進入を防止するため、一定以上の厚さとすればよく、好ましくは50nm以上、さらに100nm以上が好ましい。

【0100】基板材料に特に制限はないが、基板側から発光光を取り出すためには、ガラスや石英、樹脂等の透明ないし半透明材料を用いる。また、基板には、カラーフィルター膜や蛍光物質を含む蛍光変換フィルター膜、あるいは誘電体反射膜を用いて発光色をコントロールしてもよい。

【0101】カラーフィルター膜には、液晶ディスプレイ等で用いられているカラーフィルターを用いれば良いが、有機ELの発光する光に合わせてカラーフィルターの特性を調整し、取り出し効率・色純度を最適化すればよい。

【0102】また、EL素子材料や蛍光変換層が光吸収するような短波長の外光をカットできるカラーフィルターを用いれば、素子の耐光性・表示のコントラストも向上する。

【0103】また、誘電体多層膜のような光学薄膜を用いてカラーフィルターの代わりにしても良い。

【0104】蛍光変換フィルター膜は、EL発光の光を吸収し、蛍光変換膜中の蛍光体から光を放出させることで、発光色の色変換を行うものであるが、組成としては、バインダー、蛍光材料、光吸収材料の三つから形成される。

【0105】蛍光材料は、基本的には蛍光量子収率が高いものを用いれば良く、EL発光波長域に吸収が強いことが望ましい。実際には、レーザー色素などが適しており、ローダミン系化合物・ペリレン系化合物・シアニン系化合物・フタロシアニン系化合物（サブフタロ等も含む）ナフトロイミド系化合物・縮合環炭化水素系化合物・縮合複素環系化合物・スチリル系化合物・クマリン系化合物等を用いればよい。

【0106】バインダーは基本的に蛍光を消光しないような材料を選べば良く、フォトリソグラフィ・印刷等で微細なパターンニングが出来るようなものが好ましい。また、ITOの成膜時にダメージを受けないような材料が好ましい。

【0107】光吸収材料は、蛍光材料の光吸収が足りない場合に用いるが、必要の無い場合は用いなくても良い。また、光吸収材料は、蛍光性材料の蛍光を消光しないような材料を選べば良い。

【0108】以上においては、キノリノラト金属錯体を含有する層を有するホール注入電極と、電子注入電極との間に設けられる有機化合物層の構成として、ホール注入電極側からテトラアリーレンジアミン誘導体を含有するホール注入および／または輸送性の層を設け、さらにキノリノラト金属錯体を含有する発光層を設ける積層タイプ、およびテトラアリーレンジアミン誘導体とキノリ

ノラト金属錯体との混合層タイプの発光層を設けることについて主として説明してきたが、本発明はこれらに限定されるものではなく、ホール注入電極と、好ましくはテトラアリーレンジアミン誘導体のようなホール注入輸送性化合物を含有する層との間にキノリノラト金属錯体を含有する層を介在させた構成とするものであればその他の構成についてはいずれのものであってもよい。

【0109】このようなその他の構成における有機化合物層に含有させることができる前記以外の有機化合物、あるいは前記の好ましい構成の有機化合物層において併用できる有機化合物としては、以下のものを挙げることができる。

【0110】本発明において、発光層に用いることができる蛍光物質としては、例えば、特開昭63-264692号公報に開示されているような化合物、例えばキナクリドン、ルブレン、スチリル系色素、クマリンないしその誘導体等の化合物から選択される少なくとも1種が挙げられる。また、テトラフェニルブタジエン、アントラセン、ペリレン、コロネン、12-フタロペリノン誘導体等が挙げられる。さらには、特開平8-12600号のフェニルアントラセン誘導体、特開平8-12969号のテトラアリールエテン誘導体等も挙げられる。

【0111】また、ホール注入性および/または輸送性の層用のホール注入輸送性化合物としては、特開昭63-295695号公報、特開平2-191694号公報、特開平3-792号公報等に記載されている各種有機化合物、例えば式(I)のテトラアリーレンジアミン誘導体以外の芳香族三級アミン、ヒドラゾン誘導体、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、アミノ基を有するオキサジアゾール誘導体、ポリチオフェン等が挙げられる。

【0112】また、電子注入性および/または輸送性の層には、オキサジアゾール誘導体、ペリレン誘導体、ピリジン誘導体、ヒリミジン誘導体、キノキサリン誘導体、ジフェニルキノロン誘導体、ニトロ置換フルオレン誘導体等を用いることができる。

【0113】本発明における発光層の厚さ、ホール注入輸送層の厚さおよび電子注入輸送層の厚さは特に限定されず、形成方法によっても異なるが、通常、5~100nm程度、より好ましくは5~500nm程度、特に10~300nm、さらには10~200nmとすることが好ましい。

【0114】ホール注入輸送層の厚さおよび電子注入輸送層の厚さは、再結合・発光領域の設計によるが、発光層の厚さと同程度もしくは1/10~10倍程度とすればよい。電子もしくはホールの、各々の注入層と輸送層を分ける場合は、注入層は1nm以上、輸送層は1nm以上、特に20nm以上とするのが好ましい。このときの注入層、輸送層の厚さの上限は、通常、注入層で500nm程度、より好ましくは100nm程度、輸送層で1000

nm程度、より好ましくは500nm程度である。このような膜厚については注入輸送層を2層設けるときも同じである。

【0115】また、混合層の厚さは、分子層一層に相当する厚みから、有機化合物層の膜厚未満とすることが好ましく、具体的には1~85nmとすることが好ましく、さらには5~60nm、特には5~50nmとすることが好ましい。

【0116】本発明において、電子注入電極およびホール注入電極は、蒸着法やスパッタ法等の気相成長法により形成することが好ましい。

【0117】電子注入電極、ホール注入電極は蒸着法等によっても形成できるが、好ましくはスパッタ法、さらにはDCスパッタ法、特にパルススパッタ法により形成することが好ましい。DCスパッタ装置の電力としては、好ましくは0.1~10W/cm²、特に0.5~7W/cm²の範囲が好ましい。成膜レートとしては、好ましくは0.1~100nm/min、特に1~30nm/minが好ましい。

【0118】スパッタガスとしては特に限定するものではなく、Ar、He、Ne、Kr、Xe等の不活性ガス、あるいはこれらの混合ガスを用いればよい。このようなスパッタガスのスパッタ時における圧力としては、通常0.1~20Pa程度でよい。

【0119】ホール注入電極上にキノリノラト金属錯体を含有する層、ホール注入および/または輸送性の層、発光層および電子注入および/または輸送性の層の形成には、均質な薄膜が形成できることから真空蒸着法を用いることが好ましい。真空蒸着法を用いた場合、アモルファス状態または結晶粒径が0.1μm以下(通常、下限値は0.001μm程度である。)の均質な薄膜が得られる。結晶粒径が0.1μmを超えていると、不均一な発光となり、素子の駆動電圧を高くしなければならなくなり、電荷の注入効率も著しく低下する。

【0120】真空蒸着の条件は特に限定されないが、10⁻³Pa(10⁻⁵Torr)以下、より好ましくは10⁻⁴Pa以下の真空度とし、蒸着速度は0.1~1nm/sec程度とすることが好ましい。また、真空中で連続して各層を形成することが好ましい。真空中で連続して形成すれば、各層の界面に不純物が吸着することを防げるため、高特性が得られる。また、素子の駆動電圧を低くすることができる。

【0121】これら各層の形成に真空蒸着法を用いる場合において、1層に複数の化合物を含有させる場合、化合物を入れた各ボートを個別に温度制御して共蒸着することが好ましいが、予め混合してから蒸着してもよい。またこの他、溶液塗布法(スピンコート、ディップ、キャスト等)、ラングミュア・プロジェクト(LB)法などを用いることもできる。溶液塗布法では、ポリマー等のマトリクス物質中に各化合物を分散させる構成として

もよい。

【0122】これに関連して、本発明における混合層の形成方法としては、異なる蒸着源より蒸発させる共蒸着が好ましいが、蒸気圧（蒸発温度）が同程度あるいは非常に近い場合には、予め同じ蒸着ボード内で混合させておき、蒸着することもできる。混合層は化合物同士が均一に混合している方が好ましいが、場合によっては、化合物が島状に存在するものであってもよい。

【0123】本発明の有機EL素子は、通常、直流駆動型のEL素子として用いられるが、交流駆動またはパルス駆動することもできる。印加電圧は、通常、2～20V程度とされる。

【0124】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

【実施例1】厚さ100nmのITO透明電極（ホール注入電極）を有するガラス基板を、中性洗剤、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄し、煮沸エタノール中から引き上げて乾燥し、UVオゾン洗浄後、蒸着装置の基板ホルダーに固定して、 1×10^{-6} torrまで減圧した。なお、ITOは In_2O_3 （90モル%）- SnO_2 （10モル%）の組成を有するものである。

【0125】次いで、トリス（8-キノリノラト）アルミニウム（Alq3）を蒸着速度0.2nm/secで5nmの厚さに蒸着した。

【0126】さらに、N, N, N', N'-テトラキス（-m-ビフェニル）-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン（例示化合物No. 2-1）を蒸着速度2nm/secで80nmの厚さに蒸着し、ホール注入輸送層とした。

【0127】次いで、トリス（8-キノリノラト）アルミニウムを蒸着速度1nm/secで30nmの厚さに蒸着

し、発光層（電子注入輸送層を兼ねる）とした。

【0128】さらに、減圧状態を保ったまま、MgAg（重量比10：1）を蒸着速度0.2nm/secで200nmの厚さに蒸着し、有機EL素子を得た。これをサンプルNo. 1とする。

【0129】サンプルNo. 1において、ホール注入電極上にトリス（8-キノリノラト）アルミニウムの層を形成しないものとするほかは同様にしてサンプルNo. 2を得た。

【0130】また、ホール注入電極上に形成するトリス（8-キノリノラト）アルミニウムの層の厚さを20nmとするほかは同様にしてサンプルNo. 3を得た。

【0131】さらには、ホール注入電極上にトリス（8-キノリノラト）アルミニウムのかわりに4, 4', 4"-トリス（-N-（3-メチルフェニル）-N-フェニルアミノ）トリフェニルアミン（MTDATA）の層を40nm厚に形成するほかは同様にしてサンプルNo. 4を得た。

【0132】また、サンプルNo. 1において、ホール注入電極上にトリス（8-キノリノラト）アルミニウムと4, 4', 4"-トリス（-N-（3-メチルフェニル）-N-フェニルアミノ）トリフェニルアミン（MTDATA）とを60：40の重量比となるように共蒸着して10nmの厚さの層を形成するほかは同様にしてサンプルNo. 5を得た。

【0133】これらのサンプルNo. 1～No. 5に対し、7.5V・10mA/cm²の条件で電圧を印加して電流を流し、60℃、N₂雰囲気中にて、初期輝度300cd/m²での輝度の半減期を求めた。結果を表1に示す。

【0134】

【表1】

表 1

| サンプル No. | 陽極上の層 化合物 | 厚さ (nm) | 寿命 (時間) |
|-------------|---------------------|---------|------------|
| 1 | Alq3 | 5 | 2000 |
| 2 | - | - | 500 |
| 3 | Alq3 | 20 | (発光せず) |
| 4 | MTDATA | 40 | 350 |
| 5 | Alq3(60)+MTDATA(40) | 10 | 1500 |

【0135】表1から明らかなように、厚さ15nm以下のトリス（8-キノリノラト）アルミニウムを含有する層をホール注入電極上に設けることによって耐熱性が向上し、発光寿命が延びる。

【0136】【実施例2】実施例1のサンプルNo. 1～No. 5の各々において、N, N, N', N'-テトラキス（-m-ビフェニル）-1, 1'-ビフェニル-

4, 4'-ジアミンのホール注入輸送層とトリス（8-キノリノラト）アルミニウムの発光層との積層構成とするかわりに、N, N, N', N'-テトラキス（-m-ビフェニル）-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミンとトリス（8-キノリノラト）アルミニウムとを50：50の重量比となるように共蒸着し、50nm厚の混合層タイプの発光層とし、さらにこの上にトリス（8-

キノリノラト) アルミニウムの電子注入輸送層を30nm厚に蒸着により形成し、この上に電子注入電極を形成するほかは同様にして有機EL素子のサンプルを得た。これらを実施例1のサンプルNo. 1~No. 5に応じサンプルNo. 21~No. 25とする。

【0137】これらのサンプルNo. 21~No. 25に対し、実施例1と同様にして特性を調べた。結果を表2に示す。

【0138】

【表2】

表 2

| サンプル No. | 陽極上の層 化合物 | 厚さ (nm) | 寿命 (時間) |
|-------------|---------------------|---------|------------|
| 21 | Alq3 | 5 | 3000 |
| 22 | — | — | 850 |
| 23 | Alq3 | 20 | (発光せず) |
| 24 | MTDATA | 40 | 800 |
| 25 | Alq3(60)+MTDATA(40) | 10 | 2500 |

【0139】表2から明らかなように、厚さ15nm以下のトリス(8-キノリノラト)アルミニウムを含有する層をホール注入電極上に設けることによって耐熱性が向上し、発光寿命が延びる。

【0140】【実施例3】実施例1のサンプルNo. 1、5において、ホール注入輸送層に、N, N, N', N'-テトラキス(-m-ビフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミンを用いるかわりに、例示化合物No. 5-2、5-3、5-10、5-12、6-1、6-2、6-3をそれぞれ用いるほかは同様にして有機EL素子のサンプルNo. 31~44を得た。これらのサンプルについて実施例1と同様にして特性を調べたところ、その構成に応じ、実施例1のサンプルNo. 1、5と同等の良好な結果を示した。

【0141】【実施例4】実施例2のサンプルNo. 21、No. 25において、混合層タイプの発光層にN, N, N', N'-テトラキス(-m-ビフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミンを用いるかわりに、例示化合物No. 5-2、5-3、5-10、5-12、6-1、6-2、6-3をそれぞれ用いるほかは同様にして有機EL素子のサンプルNo. 51~64を得た。これらのサンプルについて実施例1と同様にして特性を調べたところ、その構成に応じ、実施例2のサンプルNo. 21と同等の良好な結果を示した。

【0142】【実施例5】実施例1~4の本発明のサンプルにおいて、透明電極にITOを用いるかわりにIZOを用いたところ、実施例1~4の本発明のサンプルと

同等の良好な結果が得られた。

【0143】なお、IZOは、 In_2O_3 (95モル%) - SnO_2 (5モル%) の組成を有するものである。

【0144】【実施例6】実施例1のサンプルNo. 1において、ITO透明電極を所定のパターンに形成し、実施例1のサンプルNo. 1と同様にして発光層等の有機層を形成した。次いで実施例1の電子注入電極を所定のパターンに形成し、その上にガラス封止板を設けて1画素 $300 \times 300 \mu\text{m}$ で、 256×64 ドットの有機ELディスプレイを作製した。

【0145】得られた有機ELディスプレイを実施例1と同様な発光条件となるようにマトリクス駆動し、各画素の状態を目視により観察した。このとき用いた駆動回路は、駆動時にはホール注入電極を駆動電源側に接続し、非駆動時にはホール注入電極を接地側に接続する(接地電位となる)ものであった。

【0146】その結果、1/64デューティ駆動で、通算1000時間駆動したが、その間異常発光は確認できなかった。

【0147】

【発明の効果】本発明によれば、耐熱性に優れたキノリノラト金属錯体を用いているので、ホール注入電極とホール注入輸送性化合物を含有する層との密着性が向上するとともに耐熱性が良化し、発光寿命が長くなる。

【0148】また、駆動後の電荷(電子)のチャージ現象を防止し、異常発光を防止することができる。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.